

UNIVERSIDAD DE CORDOBA

DEPARTAMENTO DE QUIMICA ORGANICA

**SINTESIS Y APLICACION
DE LOS ORTOFOSFATOS DE MAGNESIO
EN PROCESOS ORGANICOS**

TESIS DOCTORAL

Francisco José Romero Salguero

Junio 1995

SINTESIS Y APLICACION DE LOS ORTOFOSFATOS DE MAGNESIO
EN PROCESOS ORGANICOS

LOS DIRECTORES

Fdo. D. José María Marinas Rubio
Catedrático de Química Orgánica
Universidad de Córdoba

Fdo. D. César Jiménez Sanchidrián
Profesor Titular de Química Orgánica
Universidad de Córdoba

Fdo. D. Victoriano Borau Bolós
Profesor Titular de Química Orgánica
Universidad de Córdoba

Trabajo presentado para optar al Grado
de Doctor en Ciencias, Sección Químicas.

Córdoba, 15 de Mayo de 1995

Fdo. D. Francisco José Romero Salguero

D. José María Marinas Rubio, Catedrático y Director del Departamento de Química Orgánica de la Universidad de Córdoba,

CERTIFICO:

Que el presente Trabajo de Investigación titulado "*Síntesis y Aplicación de los Ortofosfatos de Magnesio en Procesos Orgánicos*", que constituye la Memoria que presenta D. Francisco José Romero Salguero para aspirar al Grado de Doctor en Ciencias (Sección de Químicas), ha sido realizado en los laboratorios de este Departamento bajo mi Dirección y la de los Profesores D. César Jiménez Sanchidrián y D. Victoriano Borau Bolós.

Y para que conste, expido y firmo el presente certificado en Córdoba a 15 de Mayo de 1995.

Fdo. D. José María Marinas Rubio

La presente Memoria forma parte de un Plan de Investigación subvencionado por la DGICYT (PB92-0816) y la Consejería de Educación y Ciencia de la Junta de Andalucía.

Agradezco a la Consejería de Educación y Ciencia de la Junta de Andalucía la concesión de una Beca de Formación de Personal Docente e Investigador, del Programa General, durante cuyo cumplimiento (desde Marzo de 1991 a Febrero de 1995) se ha realizado fundamentalmente la parte experimental de esta Tesis.

A mis padres y a Sole
por toda su ayuda y comprensión.

En primer lugar, deseo expresar mi más sincero agradecimiento a los directores de esta Tesis, D. José María Marinas Rubio, D. César Jiménez Sanchidrián y D. Victoriano Borau Bolós, por su constante apoyo y dedicación en la realización y confección de esta Memoria.

Asímismo, agradezco a Dña. María de los Angeles Aramendía Lopidana y D. Fernando Lafont Déniz, del Servicio de Espectrometría de Masas, y a D. Victoriano Borau Bolós, D. Angel García Coletto y D. Rafael Ruiz Arrebola, del Servicio de Resonancia Magnética Nuclear, ambos de la Universidad de Córdoba, su ayuda en la elucidación estructural de los compuestos, e igualmente, a D. Julián Morales Palomino, Director del Departamento de Química Inorgánica de esta Universidad, en cuyos laboratorios se han realizado los difractogramas de Rayos X y el Análisis Térmico, y a Dña. Julia Barrios Neira, del mismo Departamento, por la realización de los primeros difractogramas y medidas de superficie.

De igual forma, agradezco a D. José Antonio Navío Santos, del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Sevilla, la realización de la XPS y SEM-EDAX.

Deseo, además, extender el agradecimiento al resto del personal del Departamento de Química Orgánica, tanto profesores como becarios y personal de administración y servicios, que me han prestado su ayuda durante estos años.

Por último, agradezco a mis hermanos, Juan Carlos y José Raúl, toda su ayuda y, en especial, su paciencia en la realización de algunos de los gráficos de esta Memoria.

INDICE

INDICE

| | |
|---|----|
| I. OBJETIVOS | 1 |
| II. INTRODUCCION | 5 |
| II.1. FOSFATO DE ALUMINIO | 8 |
| II.2. FOSFATO DE BORO | 15 |
| II.3. FOSFATOS DE CALCIO | 17 |
| II.4. FOSFATO DE ZIRCONIO | 18 |
| II.5. FOSFATO DE BISMUTO | 20 |
| II.6. FOSFATO DE CADMIO | 21 |
| II.7. FOSFATO DE CROMO | 22 |
| II.8. FOSFATO DE HIERRO | 23 |
| II.9. FOSFATO DE SILICIO | 26 |
| II.10. FOSFATO DE VANADIO | 26 |
| II.11. FOSFATOS DE METALES ALCALINOS | 30 |
| II.12. FOSFATO DE ZINC | 33 |
| II.13. FOSFATO DE MAGNESIO | 34 |
| II.14. OTROS FOSFATOS. TENDENCIAS ACTUALES: FOSFATOS MEZCLADOS, FOSFATOS MIXTOS, TAMICES MOLECULARES | 37 |
| II.15. BIBLIOGRAFIA | 43 |
| III. SINTESIS Y NOMENCLATURA DE LOS SOLIDOS | 55 |
| III.1. INTRODUCCION: ANTECEDENTES SINTETICOS DE DIVERSOS FOSFATOS DE MAGNESIO | 57 |
| III.2. NOMENCLATURA GENERAL | 61 |
| III.3. FOSFATOS DE MAGNESIO | 62 |
| III.4. OXIDOS DE MAGNESIO | 68 |
| III.5. SISTEMAS A BASE DE ORTOFOSFATOS DE MAGNESIO Y OXIDOS DE MAGNESIO | 68 |
| III.6. ORTOFOSFATO DE ZINC | 69 |
| III.7. OXIDOS DE ZINC | 70 |
| III.8. CALCINACION DE LOS SOLIDOS | 70 |
| III.9. BIBLIOGRAFIA | 71 |
| IV. CARACTERIZACION DE LOS SOLIDOS | 73 |

| | |
|---|-----|
| <u>IV.1. CARACTERIZACION ESTRUCTURAL</u> | 75 |
| <i>IV.1.1. ANALISIS POR DIFRACCION DE RAYOS X (XRD)</i> | 75 |
| IV.1.1.1. INTRODUCCION | 75 |
| IV.1.1.2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL | 75 |
| IV.1.1.3. RESULTADOS | 76 |
| IV.1.1.3.1. ORTOFOSFATOS DE MAGNESIO | 76 |
| IV.1.1.3.2. OXIDOS DE MAGNESIO | 113 |
| IV.1.1.3.3. SISTEMAS ORTOFOSFATO- OXIDO DE MAGNESIO | 116 |
| IV.1.1.3.4. ORTOFOSFATOS DE ZINC Y OXIDOS DE ZINC | 123 |
| IV.1.1.4. BIBLIOGRAFIA | 127 |
| <i>IV.1.2. ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO (ATG) Y TERMICO DIFERENCIAL (ATD)</i> | 129 |
| IV.1.2.1. INTRODUCCION | 129 |
| IV.1.2.2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL | 130 |
| IV.1.2.3. RESULTADOS | 131 |
| IV.1.2.3.1. Ortofosfatos de Magnesio | 131 |
| IV.1.2.3.2. Ortofosfatos Acidos de Magnesio | 154 |
| IV.1.2.3.3. Oxidos de Magnesio | 157 |
| IV.1.2.3.4. Sistemas $Mg_3(PO_4)_2/MgO$ | 160 |
| IV.1.2.3.5. Ortofosfatos de Zinc y Oxidos de Zinc | 166 |
| IV.1.2.4. BIBLIOGRAFIA | 171 |
| <u>IV.2. MORFOLOGIA. MICROSCOPIA ELECTRONICA</u> | |
| <u>DE BARRIDO (SEM)</u> | 173 |
| IV.2.1. INTRODUCCION | 173 |
| IV.2.2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL | 175 |
| IV.2.3. RESULTADOS | 175 |
| IV.2.4. BIBLIOGRAFIA | 185 |
| <u>IV.3. CARACTERIZACION SUPERFICIAL</u> | 187 |
| <i>IV.3.1. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA</i> | 187 |
| IV.3.1.1. INTRODUCCION | 187 |
| IV.3.1.2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL | 189 |
| IV.3.1.3. RESULTADOS | 190 |
| IV.3.1.3.1. Ortofosfatos de Magnesio | 190 |
| IV.3.1.3.2. Pirofosfatos de Magnesio | 206 |
| IV.3.1.3.3. Oxidos de Magnesio | 207 |
| IV.3.1.3.4. Sistemas Ortofosfato de Magnesio-Oxido de Magnesio | 211 |

| | |
|---|-----|
| IV.3.1.3.5. Ortofosfatos de Zinc y Oxidos de Zinc | 215 |
| IV.3.1.4. BIBLIOGRAFIA | 217 |
| <i>IV.3.2. ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES (XPS)</i> | 219 |
| IV.3.2.1. INTRODUCCION | 219 |
| IV.3.2.2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL | 223 |
| IV.3.2.3. RESULTADOS | 224 |
| IV.3.2.3.1. Ortofosfatos de Magnesio | 224 |
| IV.3.2.3.2. Oxidos de Magnesio | 229 |
| IV.3.2.4. BIBLIOGRAFIA | 231 |
| <i>IV.3.3. CARACTERIZACION QUIMICO-TEXTURAL</i> | 233 |
| <i>IV.3.3.1. PROPIEDADES TEXTURALES</i> | 233 |
| IV.3.3.1.1. INTRODUCCION | 233 |
| IV.3.3.1.2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL | 242 |
| IV.3.3.1.3. RESULTADOS | 243 |
| IV.3.3.1.3.1. Ortofosfatos de Magnesio | 243 |
| IV.3.3.1.3.2. Pirofosfatos de Magnesio | 250 |
| IV.3.3.1.3.3. Oxidos y Sistemas Oxido- Ortofosfato de Magnesio | 253 |
| IV.3.3.1.3.4. Oxidos y Ortofosfatos de Zinc | 260 |
| IV.3.3.1.4. BIBLIOGRAFIA | 261 |
| <i>IV.3.3.2. PROPIEDADES QUIMICO-SUPERFICIALES</i> | 263 |
| IV.3.3.2.1. INTRODUCCION | 263 |
| IV.3.3.2.2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL | 272 |
| IV.3.3.2.3. RESULTADOS | 275 |
| IV.3.3.2.3.1. Ortofosfatos de Magnesio | 275 |
| IV.3.3.2.3.2. Pirofosfatos de Magnesio | 280 |
| IV.3.3.2.3.3. Oxidos de Magnesio | 281 |
| IV.3.3.2.3.4. Sistemas a base de Ortofosfato y Oxido de Magnesio | 282 |
| IV.3.3.2.3.5. Ortofosfatos de Zinc y Oxidos de Zinc | 284 |
| IV.3.3.2.4. BIBLIOGRAFIA | 285 |

| | |
|--|------------|
| V. ACTIVIDAD CATALITICA | 289 |
| <u>V.1. DESHIDRATACION/DESHIDROGENACION DE ALCOHOLES</u> | <u>291</u> |
| V.1.1. INTRODUCCION | 291 |
| V.1.2. DESHIDRATACION/DESHIDROGENACION DEL CICLOHEXANOL | 311 |
| V.1.2.1. METODOLOGIA EXPERIMENTAL | 311 |
| V.1.2.2. RESULTADOS | 313 |
| V.1.2.2.1. Ortofosfatos de Magnesio. comparación con Oxidos de Magnesio | 313 |
| V.1.2.2.2. Ortofosfatos de Zinc. Comparación con Oxidos de Zinc | 321 |
| V.1.3. DESHIDRATACION/DESHIDROGENACION DEL 2-HEXANOL | 325 |
| V.1.3.1. METODOLOGIA EXPERIMENTAL | 325 |
| V.1.3.2. RESULTADOS | 327 |
| V.1.3.2.1. Ortofosfatos de Magnesio | 327 |
| V.1.3.2.2. Pirofosfatos de Magnesio | 334 |
| V.1.3.2.3. Ortofosfatos de Magnesio y Sodio | 334 |
| V.1.3.2.4. Sistemas a base de Ortofosfato y Oxido de Magnesio | 336 |
| V.1.4. DESHIDROGENACION DE ALCOHOLES | 339 |
| V.1.4.1. METODOLOGIA EXPERIMENTAL | 339 |
| V.1.4.2. RESULTADOS | 339 |
| V.1.5. BIBLIOGRAFIA | 343 |
| <u>V.2. TRANSFERENCIA DE HIDROGENO</u> | <u>349</u> |
| V.2.1. INTRODUCCION | 349 |
| V.2.2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL | 355 |
| V.2.3. RESULTADOS | 356 |
| V.2.4. BIBLIOGRAFIA | 367 |
| <u>V.3. ALQUILACION DE ANILINA CON METANOL</u> | <u>369</u> |
| V.3.1. INTRODUCCION | 369 |
| V.3.2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL | 374 |
| V.3.3. RESULTADOS | 375 |
| V.3.3.1. Ortofosfatos de Magnesio | 375 |
| V.3.3.2. Sistemas Ortofosfato-Oxido de Magnesio | 379 |
| V.3.4. BIBLIOGRAFIA | 383 |

| | |
|--|---------|
| <u>V.4. REACCION ENTRE ACETOFENONA Y METANOL</u> | 385 |
| V.4.1. INTRODUCCION | 385 |
| V.4.2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL | 389 |
| V.4.3. RESULTADOS | 390 |
| V.4.4. BIBLIOGRAFIA | 405 |
| VI. CONCLUSIONES | 407 |
| VII. PERSPECTIVAS | 413 |

I. OBJETIVOS

I. OBJETIVOS

Las investigaciones que han conducido a la realización de esta Tesis Doctoral están encuadradas en un amplio Plan de Investigación que el Departamento de Química Orgánica de la Universidad de Córdoba viene llevando a cabo desde hace años sobre el estudio de ortofosfatos metálicos como catalizadores.

Tras las investigaciones realizadas sobre ortofosfato de aluminio puro o combinado con SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , etc., decidimos ampliar el estudio de los ortofosfatos metálicos sintetizando ortofosfatos de magnesio y ortofosfatos de zinc, por nuevos procedimientos de síntesis que procuraran al sólido propiedades catalíticas insólitas.

Después de una extensa búsqueda bibliográfica, pudimos comprobar que las referencias sobre las aplicaciones de los ortofosfatos de magnesio eran muy escasas.

Teniendo en cuenta todas estas consideraciones decidimos llevar a cabo el plan de investigación realizado en esta Memoria, que, básicamente, se ha desarrollado en tres etapas:

- 1.- Síntesis de una serie de ortofosfatos de magnesio y ortofosfatos de zinc, mediante la modificación de variables de síntesis, como son los reactivos de partida, el agente de gelificación, el pH de precipitación, la adición de modificadores, el programa de calcinación, etc. El objetivo es obtener una gran variedad de catalizadores, con propiedades estructurales y superficiales diferentes, para los que cabe esperar diferentes propiedades catalíticas.
- 2.- Caracterización de los sólidos sintetizados. Los sólidos obtenidos se han sometido a una serie de técnicas de caracterización estructural y superficial. Así, empleando Difracción de Rayos X (DRX) y Análisis Térmico Diferencial (ATG y ATD) hemos podido determinar la formación de diferentes ortofosfatos según el procedimiento de síntesis. El análisis morfológico de estos sólidos se llevó a cabo empleando Microscopía Electrónica con microanálisis (SEM-EDAX). Para la caracterización superficial se han empleado distintas técnicas como son: Espectroscopia Infrarroja (FTIR) y de Reflectancia Difusa (DRIFT), Espectroscopia de Fotoelectrones (XPS), adsorción de gases para la determinación de la superficie específica, y valoración espectrofotométrica en fase líquida para la determinación de centros ácidos, básicos, oxidantes y reductores.
- 3.- Ensayos de actividad catalítica. Los sólidos obtenidos y caracterizados se probarán en una serie de procesos orgánicos adecuados para sus propiedades estructurales y químico-texturales. Así, según la acidez y basicidad de los sólidos serán utilizados como catalizadores en procesos que transcurren a través de carbocationes o carbaniones, en fase gaseosa y en fase líquida. En fase gaseosa se probará la reacción de deshidratación-deshidrogenación de alcoholes, alquilación de anilina con metanol y

transferencia de hidrógeno entre alcoholes y cetonas, etc. Todas estas reacciones se llevarán a cabo en un reactor de lecho fijo, provisto de los adecuados controladores de flujo y temperatura, que permita coleccionar muestras a diferentes tiempos de reacción. De cada proceso se realizará un estudio cinético que permita comparar resultados de actividad catalítica exentos de fenómenos de difusión. Sólo en estas condiciones es posible establecer buenas correlaciones con las propiedades del sólido. El análisis de los productos de reacción se realizará por cromatografía de gases (CG). La confirmación de la estructura de los compuestos obtenidos se llevará a cabo utilizando $^1\text{HRMN}$, $^{13}\text{CRMN}$ y EM.

II. INTRODUCCION

II. INTRODUCCION

Durante muchos años los fosfatos han sido empleados industrialmente como catalizadores efectivos. Sin embargo, sólo a partir de hace unos 25 años se han realizado estudios acerca de la naturaleza de estos catalizadores. En estos años se han hecho grandes avances en este campo, aunque queda mucho por conocer (1).

Todas las sales del ácido ortofosfórico poseen al menos de forma aproximada una distribución tetraédrica de cuatro átomos de oxígeno alrededor de un átomo de fósforo central. El ión fosfato posee una longitud de enlace P-O de 1.54 Å, lo que hace que se encuentre, aproximadamente, entre la longitud de Si-O en SiO_4^{4-} y la de S-O en SO_4^{2-} . El carácter covalente del ión fosfato es mayor que el del silicato pero menor que el del sulfato. La longitud media del enlace en los iones fosfato es menor que la del enlace simple. En general, los ortofosfatos sólidos, amorfos o cristalinos, poseen iones PO_4^{3-} con estructuras T_d ligeramente deformadas, ya que las longitudes de enlace varían, ligeramente, según cada enlace particular y con cada metal (2). Las sales tribásicas anhidras, en las que sólo puede haber interacciones de no enlace entre tetraedros PO_4 vecinos, tienen los iones fosfato menos distorsionados. Las sales tribásicas hidratadas pueden tener enlaces de hidrógeno, de las moléculas de agua, en algunos de los átomos de oxígeno de las esquinas del cristal. Sin embargo, los fosfatos ácidos poseen átomos de hidrógeno unidos a átomos de oxígeno o grupos OH, y las longitudes de enlace de P-OH suelen ser mayores que las de P-O. Es probable que esto último pueda aplicarse a fosfatos catalíticos que posean grupos hidroxilo superficiales. Existe evidencia de la unión de algunos de los grupos hidroxilo superficiales al catión del fosfato.

Existe un tipo de ortofosfatos en que tanto el fósforo como el átomo metálico están coordinados, tetraédricamente, por oxígeno. Tetraedros alternativos se unen formando estructuras tridimensionales continuas que, geométricamente, se asemejan a formas polimórficas conocidas de la sílice. En este grupo estarían incluidos AlPO_4 , BPO_4 , FePO_4 , GaPO_4 , y MnPO_4 . Los enlaces en estos fosfatos poseen, sustancialmente, carácter covalente. Al menos los cuatro primeros se han empleado como catalizadores.

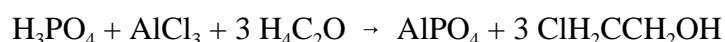
A continuación se describen, brevemente, algunas de las aplicaciones catalíticas de los fosfatos más empleados. Es de destacar que, al respecto, existe una magnífica revisión publicada por Moffat en 1978 (3).

II.1. FOSFATO DE ALUMINIO

El ortofosfato de aluminio es el fosfato más importante desde el punto de vista de la Catálisis y probablemente uno de los sólidos más aplicados y estudiados. Incluso hoy en día sigue siendo objeto de estudio como tal y formando parte de materiales zeolíticos, como se comentará posteriormente.

Suele prepararse a partir de disoluciones acuosas de sales de aluminio y ácido ortofosfórico por precipitación con amoníaco acuoso seguido de calcinación a alta temperatura (4).

Kearby (5) consiguió sintetizar ortofosfatos de aluminio de alta superficie específica, según el esquema:



Además de óxido de etileno se han empleado otras bases como agentes gelificantes, pero con aquél se obtienen mayores superficies (6).

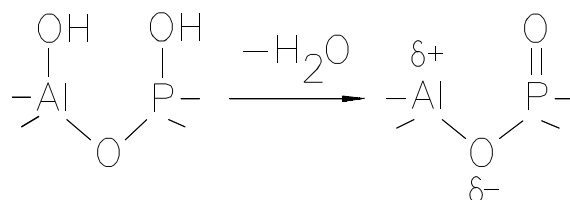
La superficie específica depende, además de los reactivos utilizados, del pH final de precipitación y de la relación P/Al. Así (7), se ha visto que la superficie alcanza su máximo con una relación P/Al=0.33 para un pH=5 de precipitación, siendo de $655 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Alberola y Marinas (6,8) han medido el área y la distribución del tamaño de poro de diversos fosfatos de aluminio, gelificados en diferentes medios.

Nuestro Grupo de Investigación tiene una larga experiencia trabajando en ortofosfatos de aluminio. En 1969, Marinas *et al.* (9) describen la síntesis de unos ortofosfatos de aluminio tipo Kearby que poseen actividad en diversos procesos orgánicos que transcurren a través de carbocationes (10). Desde entonces hemos trabajado con ellos intentando mejorar sus propiedades químico-texturales, su actividad catalítica, su resistencia a procesos de desactivación y envenenamiento, etc. Tomando como referencia un ortofosfato de aluminio gelificado en medio amoniacal hemos comprobado que la superficie del sólido obtenido aumenta si el medio gelificante es un oxirano, como el óxido de etileno o de propileno. El mismo efecto se consigue si al medio de reacción se añade urea, cuya descomposición durante el proceso de calcinación promueve el desarrollo de poros de mayor tamaño en el sólido.

Las propiedades ácidas y básicas superficiales también experimentan cambios cuando se modifica el agente gelificante o se añaden aditivos al medio de reacción como urea, iones alcalinos (11) o aniones F^- , SO_4^{2-} , etc. (12). Los fosfatos así tratados han sido probados en reacciones "test" de isomerización de esqueleto de ciclohexeno a metilciclopentenos (13) y craqueo de cumeno (14,15).

La fortaleza y concentración de centros ácidos en el catalizador ha sido medida por una gran variedad de técnicas. Las propiedades ácidas varían con la relación Al/P y el contenido de grupos OH. En la superficie del fosfato de aluminio estequiométrico (Al/P=1) se ha puesto de manifiesto la existencia de centros ácidos de Brönsted y de Lewis mediante estudios de IR de amoníaco y piridina adsorbidos (16). Los grupos hidroxilo unidos a P son ácidos y su acidez se ve aumentada

por los enlaces de hidrógeno con grupos Al-OH, actuando como ácidos de Brönsted. Cuando se desgasifica a alta temperatura, los grupos OH se condensan para formar centros ácidos de Lewis. La transformación de centros ácidos de Brönsted en centros ácidos de Lewis se ha esquematizado:



Los iones óxido en fosfato de aluminio deshidratado se encuentran, principalmente, sobre el los átomos de P, siendo el enlace P=O de naturaleza covalente. Por ello, estos iones óxido no pueden actuar como centros básicos (16). Se ha demostrado la existencia de dos tipos de centros ácidos de Lewis, mediante IR, por medidas de coadsorción de amoníaco y piridina; uno está aislado y el otro forma un par con un centro básico adyacente (17).

El contenido de OH en estos fosfatos varía con el procedimiento de preparación. Comparando los sólidos obtenidos en amoníaco acuoso, óxido de etileno y óxido de propileno, tanto las propiedades ácidas como básicas son mayores en el preparado en amoníaco acuoso (18).

La presencia de centros básicos en fosfato de aluminio ha sido confirmada por métodos de valoración (19), y de adsorción de CO₂, HCl (16) y fenol (18). El número de centros básicos es pequeño, siendo en la mayoría de los casos, aproximadamente, un orden de magnitud menor que el de los centros ácidos.

Recientemente, Petrakis *et al.* (20) han "modulado" las mesoporosidades de los fosfatos sólidos de aluminio y de hierro, modificando las proporciones de fósforo, lo que hace variar el grado de cristalinidad del correspondiente fosfato. Por otra parte, el Grupo de Investigación de Kagawa (21) ha logrado obtener partículas ultrafinas en M-PO₄ (M=Al, Mg, Ca y Zr) sintetizando a los correspondientes sistemas por la técnica de plasma-spray inductivamente acoplado.

Por otra parte, ha sido objeto de estudio la formación de AlPO₄ por ácido fosforoso y fosfórico a ciertos materiales como montmorillonitas modificadas (22), cuya actividad catalítica depende de la proporción de ortofosfato producido, o a γ-alúminas normales (23).

Finalmente, hemos de indicar que la importancia de los ortofosfatos de aluminio, como catalizadores ácido-básicos es tal, que autores como Moffat (24) han estudiado a éstos, juntamente con otros fosfatos, como el de boro, por procedimientos semiempíricos CNDO/2, con el fin de construir un modelo capaz de correlacionar su estructura con sus características de acidez y basicidad superficiales.

El fosfato de aluminio ha sido aplicado, como catalizador, en un gran número de procesos orgánicos. En muchos casos los autores han encontrado buenas correlaciones entre la actividad catalítica de estos sólidos y la acidez o basicidad superficial que presentan, dependiendo del

proceso estudiado. En este apartado iremos viendo algunas de las aplicaciones más significativas del ortofosfato de aluminio en diversos procesos que transcurren a través de carbocationes o carbaniones.

Uno de los procesos en los que más ha sido aplicado ha sido en la deshidratación de alcoholes. Esta reacción es ampliamente discutida en la sección V.1 de esta Memoria.

Se ha llevado a cabo la reacción de oxidación en aire de 1-buteno y 2-butenos isómeros sobre fosfato de aluminio con $P/Al=1$. Se produce principalmente 1,3-butadieno, CO_2 y agua (25). El rendimiento de butadieno, a partir de los 2-butenos, es mayor que a partir de 1-buteno a todas las temperaturas empleadas (673, 723 y 773 K), mientras que el rendimiento en CO_2 es, aproximadamente, el mismo en todos los casos. Se sugiere que ocurre una deshidrogenación oxidativa con inhibición de los productos de reacción. También se ha realizado la deshidrogenación oxidativa de etilbenceno a estireno sobre diversos óxidos que contienen óxido de fósforo (19). El fosfato de aluminio es el que presenta mayor actividad, lo cual ha sido explicado por la presencia de centros ácidos de fortaleza comprendida entre $H_0=1.5$ a -5.6 y centros básicos de $H_-17.2$ a 25.6 . Aunque la reacción no es ácido-básica, los centros ácidos sirven como centros de adsorción para el etilbenceno mientras que los centros básicos activan las moléculas de oxígeno para formar especies O^- que sustraen H de los intermedios. El fosfato de aluminio se ha encontrado que es un excelente catalizador en esta reacción, tanto en presencia como en ausencia de un aceptor de hidrógeno (26-29).

La isomerización de n-butenos ha sido utilizada en la investigación de los centros activos del fosfato de aluminio (30). Para ello se ha empleado butenos deuterados o catalizador deuterado, mostrándose que tanto centros de Brönsted como de Lewis pueden estar implicados en la isomerización. Se ha propuesto la existencia de dos tipos de centros ácidos de Lewis, uno (L-inter) en el cual la isomerización (transferencia de hidrógeno) tiene lugar intermolecularmente en el catalizador calcinado a 473-673 K, y otro (L-intra) donde la transferencia de hidrógeno ocurre intramolecularmente en el catalizador calcinado a 873 K. Así, la isomerización del cis-2-buteno a la forma trans ocurriría por abstracción de H^- del hidrógeno vinílico del buteno por los centros L-intra. De esta forma se reduciría el carácter de doble enlace, facilitando la isomerización cis-trans. La isomerización a 1-buteno podría deberse a la formación de iones carbenio secundarios en centros ácidos L-inter y de Brönsted. Estos resultados son análogos a los encontrados sobre sílice-alúmina (31).

Tabla II.1. Propiedades ácido-básicas de los catalizadores (32).

| Catalizador | Superficie (m ² g ⁻¹) | Máx.fuerza ácida (H ₀) | Acidez (mmol g ⁻¹) ^a | Acidez (mmol g ⁻¹) ^b | Máx.fuerza básica (H ₀) | Basicidad (mmol g ⁻¹) ^c |
|---|---|---------------------------------------|--|--|--|---|
| Li ₃ PO ₄ | 1 | +4.8 | 0.020 | 0.006 | - | - |
| Li ₂ NaPO ₄ | 39 | +6.8 | 0.025 | - | +9.3 | 0.126 |
| Li ₂ KPO ₄ | 22 | +6.8 | 0.014 | - | +9.3 | 0.046 |
| LiNa ₂ PO ₄ | 15 | +6.8 | 0.050 | - | +9.3 | 0.040 |
| LiK ₂ PO ₄ | 19 | +6.8 | 0.066 | - | +9.3 | 0.016 |
| Ca ₃ (PO ₄) ₂ | 54 | +4.8 | 0.075 | 0.066 | +7.1 | 0.052 |
| Mg ₃ (PO ₄) ₂ | 8 | +4.8 | 0.032 | 0.036 | - | - |
| AlPO ₄ | 28 | +1.5 | 1.140 | 0.166 | - | - |

^a, medido a H₀=+6.8; ^b, medido a H₀=+4.8; ^c, medido a H₀=+7.2

Tabla II.2. Distribución de productos en la isomerización de óxido de propileno (32).

| Cat. | T (K) | X _T ^a (%) | P G (%) | A (%) | PA (%) | AC (%) | 1POH (%) | AA (%) | O P (%) |
|---|----------|------------------------------------|------------|----------|-----------|-----------|-------------|-----------|------------|
| Li ₃ PO ₄ | 553 | 2.0 | 2.5 | 2.8 | 65.1 | 12.4 | - | 17.2 | - |
| Li ₂ NaPO ₄ | 533 | 28.7 | 0.1 | 1.1 | 4.8 | 2.8 | 2.8 | 86.0 | 2.4 |
| Li ₂ KPO ₄ | 513 | 28.2 | 0.2 | 1.1 | 13.3 | 10.3 | 2.5 | 71.2 | 1.4 |
| LiNa ₂ PO ₄ | 533 | 15.6 | 0.1 | 0.7 | 14.7 | 11.4 | 3.0 | 68.8 | 1.3 |
| LiK ₂ PO ₄ | 533 | 12.9 | 0.4 | 0.8 | 35.9 | 17.3 | 2.0 | 43.6 | 5.0 |
| AlPO ₄ | 553 | 42.7 | 0.1 | 0.1 | 91.7 | - | 0.7 | 4.4 | 2.9 |
| Mg ₃ (PO ₄) ₂ | 533 | 20.0 | 0.7 | 0.4 | 75.2 | 4.7 | 1.9 | 15.8 | 1.3 |
| Ca ₃ (PO ₄) ₂ | 533 | 40.2 | 0.6 | 0.6 | 37.3 | 13.5 | 15.0 | 20.3 | 11.5 |

^a, Conversión (%)/10 mg cat.

P G: productos gaseosos, A: acetaldehído, PA: propionaldehído, AC: acetona, 1POH: 1-propanol, AA: alcohol alílico, O P: otros productos.

Junto con otros fosfatos, se ha llevado a cabo la isomerización de óxido de propileno sobre fosfato de aluminio (32). En general, los productos principales son alcohol alílico, propionaldehído, acetona y 1-propanol. Imanaka *et al.* (32) han realizado ensayos de envenenamiento con piridina y ácido dicloroacético y han concluido que el propionaldehído se produce en centros ácidos, la acetona y el acetaldehído en centros básicos, y el alcohol alílico y

el 1-propanol (producido por transferencia de hidrógeno al alcohol alílico) se producen en centros bifuncionales ácido-base. Las reacciones han sido llevadas a cabo en un reactor de pulsos entre 513-553 K. En la tabla II.1 se muestran las propiedades ácido-básicas de los diferentes catalizadores y en la tabla II.2 los resultados encontrados.

Sobre fosfato de aluminio la isomerización del óxido de propileno produce, principalmente, propionaldehído junto con una pequeña cantidad de alcohol alílico. De entre los fosfatos examinados en esta isomerización, el fosfato de aluminio produce la mayor conversión y una gran selectividad a propionaldehído. Por otro lado, es el que muestra una mayor población de centros muy ácidos.

El fosfato de aluminio es activo en reacciones de alquilación. Así, el fenol reacciona con un alcohol para formar alquilfenoles y éteres fenólicos, a temperaturas entre 558 y 758 K, sobre un catalizador de fosfato de aluminio en alúmina, obteniendo conversiones entre 44-66 % (33). Con alúmina sólo se obtiene un 3 % de conversión de fenol (y de etanol) a etilfenoles mientras que con fosfato de aluminio la conversión es 20-30 %, en las mismas condiciones de reacción. Nozaki y Kimura (34) han estudiado la alquilación del fenol con metanol sobre varios fosfatos metálicos en fase vapor en un reactor de flujo entre 623 y 773 K a presión atmosférica. En la tabla II.3 aparece un resumen de los resultados obtenidos.

Empleando datos de valoraciones para la medida de las propiedades ácido-básicas de estos catalizadores, estos autores sugieren que la actividad catalítica depende de la existencia de centros ácidos o básicos, mientras que la orto-selectividad puede requerir la presencia de ambos tipos de centros. Correlacionan S_o con la electronegatividad del ión metálico (x_i), resultando que al incrementarse la x_i disminuye la selectividad en la o-metilación, y la conversión total de fenol frente al $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, calcinado a varias temperaturas, con el producto de acidez y basicidad, variando ambas de la misma forma. Las electronegatividades (x_i) de los iones metálicos de los fosfatos y óxidos metálicos, han sido empleadas como indicativas de la fuerza ácida o básica, de acuerdo a la teoría propuesta por Tanaka (35).

Tabla II.3. Actividad y selectividad de fosfatos, en la alquilación de fenol con metanol (34). Temperatura de reacción, 733 K.

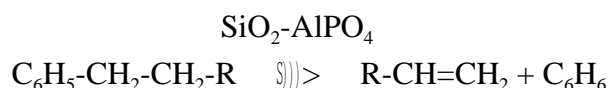
| Catalizador | Conv. de fenol (%) | Selectividad | |
|------------------------------|-----------------------|---------------------------|---------------------|
| | | o-metilación S_o (%) | anisol S_A (%) |
| $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ | 78 | 88 | 0.8 |
| BPO_4 | 47 | 46 | 54 |
| $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ | 8 | 38 | 62 |
| AlPO_4 | 9 | 56 | 44 |
| CrPO_4 | 19 | 21 | 79 |
| $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$ | 6 | 33 | 67 |
| MgO | 48 | 80 | 4 |

S_o =rendimiento (o-cresol+2,6-xilenol)/conv. total fenol; S_A =rendimiento anisol/conv. total fenol

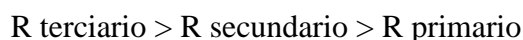
Aparte de los procesos de alquilación de anillos aromáticos, deshidratación-deshidrogenación de alcoholes, nuestro Grupo de Investigación ha publicado más de un centenar de trabajos en los que los ortofosfatos de aluminio y sistemas de los que forman parte estos compuestos han sido utilizados, como catalizadores heterogéneos, en un amplio espectro de procesos de la Química Orgánica de Síntesis, entre los que se encuentran la isomerización de alquenos y cicloalquenos, transposiciones pinacolínicas, de Fries y Beckmann, síntesis de diversos heterociclos, esterificaciones, etc.

En algunas ocasiones, los ortofosfatos de aluminio han sido aplicados combinados con otros óxidos como SiO_2 (36), Al_2O_3 (37), TiO_2 (38), en un intento de mejorar las propiedades reológicas, ácidas y básicas y texturales del ortofosfato de aluminio. En muchos casos las propiedades catalíticas del sólido obtenido mejoran las del ortofosfato de aluminio puro.

Sólidos como $\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$ 80:20 han sido aplicados al craqueo de hidrocarburos alquilaromáticos o gas-oil (39). Estos sólidos tienen una temperatura óptima de actuación a 823 K. Por encima de esta temperatura predomina el craqueo térmico sobre el catalítico con una producción exagerada de olefinas de origen térmico (deshidrogenación). Cuando se han ensayado diferentes alquilaromáticos se ha comprobado que el craqueo, según el esquema



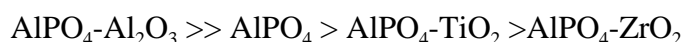
disminuye según la secuencia



lo que está de acuerdo con el orden de estabilidad del carbocatión intermedio generado durante el proceso. Se ha encontrado que la actividad catalítica está relacionada con la acidez total (Brönsted+Lewis) del sólido.

Otros sólidos como $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlPO}_4$ 25:75 han sido aplicados a la deshidratación de alcoholes en fase gaseosa (40). En muchas ocasiones las propiedades catalíticas del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlPO}_4$ superan a las del ortofosfato de aluminio puro. Este mismo sistema ha sido probado con eficacia en la reacción de condensación de Knoevenagel entre aldehídos y derivados de malónico (41).

La alquilación de tolueno con metanol también se ha llevado a cabo sobre fosfato de aluminio puros o modificados (42,43). Se ha empleado una serie de AlPO_4 y sistemas AlPO_4 -óxido metálico (en relación 3:1), entre 673 y 873 K en un reactor de pulsos. Sobre estos sólidos la metilación de tolueno produce una mezcla de xilenos (predominando la orto-metilación), como productos principales, y productos en menor proporción como 1,2,4- y 1,2,3-trimetilbencenos y, en algún caso, etilbenceno, resultado de la metilación en la cadena lateral. La actividad de estos catalizadores en la metilación del anillo de tolueno decrece en el orden:



Este orden es interpretado en base a las propiedades ácidas superficiales encontradas en el estudio de la adsorción irreversible de piridina a temperaturas entre 473 y 673 K, mediante cromatografía de gases. Esto indica que la acidez Brönsted disminuye cuando se sustituye Al_2O_3 por TiO_2 ó ZrO_2 en estos sistemas.

Existen otras muchas aplicaciones de los ortofosfatos de aluminio. Así, Freidlin (44) informa de la capacidad de estos compuestos para llevar a cabo reacciones de transferencia de hidrógeno, en fase gaseosa a 543 K entre isopropanol y etilmetilcetona para producir acetona y 2-butanol. También estos sólidos son capaces de llevar a cabo la deshidrogenación oxidativa de etilbenceno a estireno bien como tal catalizador (45) o como soporte de metales de Ni ó Rh (46).

Actuando como soporte, el ortofosfato de aluminio puro o mezclado con otros sólidos ha sido aplicado en diversos procesos. Así, un sistema de Cr/AlPO_4 ha mostrado excelentes resultados en la polimerización de etileno (47). Reactivos como KMnO_4 ó $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (48,49) han sido soportados en AlPO_4 para llevar a cabo procesos de oxidación. En el campo de los procesos de hidrogenación y deshidrogenación nuestro Grupo de Investigación ha publicado un gran número de artículos en los que se dan los resultados obtenidos con catalizadores de Pt, Pd, Rh, Ni y Ru soportado en ortofosfatos de aluminio y sistemas relacionados. Se ha probado la reducción de alquenos y alquilaromáticos sobre Pt/AlPO_4 (50,51) y Ru/AlPO_4 (52). Con sistemas de Pd/AlPO_4 y $\text{Pd}/\text{SiO}_2\text{-AlPO}_4$ se ha llevado a cabo la reducción de nitrocompuestos aromáticos

con dihidrógeno y por transferencia (53), aldehidos y cetonas simples y α,β -insaturados (54,55). Los sistemas de Rh/AlPO₄ y relacionados han sido probados en la reducción de compuestos alílicos y propargílicos (56) y los de Ni/AlPO₄ en la hidrogenación de alquenos y alquinos (57,58). Otros autores como Andersson (59,60) emplea vanadio soportado sobre AlPO₄ como catalizador de la deshidrogenación oxidativa de propano, apareciendo un número progresivamente creciente de trabajos que utilizan a los ortofosfatos de aluminio, solos o formando parte de sistemas, como adsorbentes, catalizadores o soportes.

II.2. FOSFATO DE BORO

El fosfato de boro ha sido sintetizado de diversas formas, entre ellas:



También se ha preparado a partir de tri-n-propilborato y ácido ortofosfórico (63,65), obteniéndose un sólido con un área de 200 m² g⁻¹.

Se ha estudiado un gran número de variables en la síntesis a partir de ácido bórico y fosfórico (66).

La superficie específica depende, además del método de síntesis seguido, de la relación P/B y de la temperatura de calcinación (62,64,67). Es frecuente encontrar también aquí, que los distintos autores intentan relacionar la actividad catalítica de los fosfatos de boro con las propiedades ácido-base superficiales, estando éstas, en gran medida, relacionadas con la proporción P/B superficial y el método de síntesis seguido. Veamos, a continuación, algunos de los procesos que hemos encontrado en la bibliografía en los que ha sido utilizado BPO₄ como catalizador.

La concentración de centros ácidos de diferente fortaleza (medido por valoración con butilamina usando indicadores de Hammett) decrece con la temperatura de pretratamiento (68). La existencia de centros ácidos de Lewis y Brönsted en fosfatos de boro, de diferentes composiciones, se ha comprobado por medidas de IR de alquenos (69) y piridinas sustituidas (70) adsorbidos. En la adsorción de alquenos se forman iones carbenio, y en la adsorción de piridinas sustituidas, se forman tanto iones piridinio como piridinas coordinadas. La relación P/B y la temperatura de pretratamiento del fosfato afectan al tipo y fortaleza de los centros ácidos superficiales. El fosfato con P>B tiene un alto porcentaje de centros ácidos de Brönsted mientras que con P<B contiene, predominantemente, centros ácidos de Lewis (70). El pretratamiento a vacío a 873 K genera los centros ácidos más fuertes de H₀=-5.6 a -8.2 (71).

Numerosos estudios espectroscópicos, de quimisorción de amoníaco, de adsorción física de gases, adsorción de agua, intercambio de deuterio y desorción a temperatura programada se han llevado a cabo sobre estos sólidos (1).

El fosfato de boro ha sido aplicado en numerosas reacciones orgánicas como catalizador. Su aplicación en la deshidratación y deshidrogenación de alcoholes será discutida en la sección V.1 de esta Memoria. Cuando se utiliza en la deshidratación de amidas N-mono y disustituidas a 633-683 K se producen nitrilos (72). El mecanismo puede implicar la conversión de la amida adsorbida en la forma iminohidrina, más reactiva, seguido por la cis-eliminación del grupo hidroxilo y grupo sustituyente para formar el nitrilo.

El fosfato de boro ha sido aplicado también en reacciones de hidrólisis. En la hidratación de etileno a etanol, en fase gaseosa (73), se obtienen conversiones máximas para catalizadores con $P/B=1.2$. La concentración de centros ácidos aumenta cuando la relación P/B varía de 1.0 a 1.5. Aunque la actividad del catalizador para la hidrólisis de etileno se relaciona con la acidez, el catalizador que posee, inicialmente, mayor acidez se desactiva más rápidamente (66). La velocidad de hidratación del etileno, sobre el fosfato de boro es menor que la encontrada para el fosfato de cromo, pero mayor que la de fosfato de hierro o cobre (74). La hidratación de acetileno a acetaldehído se ha estudiado con varios fosfatos como catalizadores, incluyendo el de boro (75,76).

En contacto con fosfato de boro las disoluciones de yoduro de tetrametilamonio forman yodo (68). La velocidad de esta oxidación disminuye al aumentar la temperatura de pretratamiento, pero se incrementa con la relación P/B . De forma análoga, la concentración de centros ácidos decrece con la temperatura de pretratamiento. La cantidad de yodo producido parece estar relacionada con la concentración de los centros ácidos más débiles.

La alquilación del fenol con metanol, sobre fosfato de boro, produce anisol y o-cresol (34), según se muestra en la tabla II.3. Aunque presenta una actividad elevada, la orto-selectividad es muy inferior a la que presenta el fosfato de calcio, debido a la elevada cantidad de anisol producida.

Fosfatos de boro de relación $P/B=1$ han sido utilizados en la isomerización del ciclohexeno a metilciclopentenos, entre 698 y 823 K (77). La aparición de ciclohexano, como subproducto de reacción, hace pensar en la existencia de procesos de transferencia de hidrógeno simultáneos.

Por último, hemos de indicar que dentro de las investigaciones que Moffat *et al.* llevan a efecto sobre ortofosfatos de boro, han estudiado la variación de las características texturales, con el procedimiento de preparación (78), así como las propiedades ácidas de catalizadores, estequiométricos y no estequiométricos, a base de fosfato de boro (79). En este caso, utilizan un procedimiento espectrofotométrico puesto a punto por nuestro Grupo de Investigación (80) que permite la obtención de las características ácido-básicas de compuestos sólidos. El autor da plena validez al procedimiento.

Nuestro Grupo de Investigación sintetizó hace años un nuevo BPO_4 que resultó ser un catalizador muy efectivo en la alquilación O- y C- selectiva de fenol (81) y deshidratación de alcoholes (82), como complemento a las investigaciones realizadas con $AlPO_4$.

II.3. FOSFATOS DE CALCIO

Diferentes catalizadores de fosfato de calcio han sido preparados fundamentalmente a partir de hidróxido de calcio y ácido fosfórico (83), modificando la proporción entre ambos para obtener fosfatos de distinta relación P/Ca.

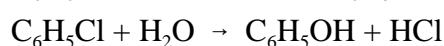
Tanto el fosfato de calcio, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, como la hidroxiapatita, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, han mostrado gran interés desde el punto de vista catalítico debido a que muestran tanto propiedades ácidas como básicas.

La superficie específica de la hidroxiapatita disminuye cuando la relación P/Ca aumenta (83,84), al contrario de lo observado en los fosfatos de aluminio y boro, pasando de 75 a 46 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ de P/Ca= 0.599 (estequiométrico) a 0.633. Para el fosfato se han dado superficies en este intervalo (32) como aparece en la tabla II.1.

El fosfato de calcio tiene, aproximadamente, 0.07 mmol g^{-1} de centros ácidos débiles a $\text{H}_0=4.8$, y sobre 0.05 mmol g^{-1} de centros básicos a $\text{H}_0=7.1$, como figura en la tabla II.1 (32).

Se han realizado amplios estudios de la deshidratación y deshidrogenación de alcoholes y de la transferencia de hidrógeno entre alcoholes y cetonas sobre hidroxiapatita. De ellos se han concluido interesantes aspectos mecanísticos que serán discutidos en las secciones V.1 y V.2, respectivamente, de esta Memoria.

También ha sido aplicado en reacciones de hidrólisis. Así, el fenol puede obtenerse a partir del benceno mediante el proceso Raschig en dos etapas (85):



En el primer paso se emplea un catalizador a base de alúmina y cloruro de cobre a 498-548 K. En el segundo paso se utiliza un fosfato de calcio a menudo promovido por iones cobre (86) a 648-723 K. De todos los fosfatos de calcio ensayados (85), sólo el catalizador comercial, con relaciones Ca/P=0.68-0.64, y la hidroxiapatita de síntesis con P/Ca=0.62, fueron altamente activos en este proceso. El catalizador efectivo en la hidrólisis de clorobenceno debe ser la hidroxiapatita de calcio, cuyos grupos OH se intercambian con los átomos de cloro del clorobenceno, regenerándose el catalizador intercambiando los átomos de cloro con los grupos OH del agua. Se ha propuesto (85) que la hidrólisis se produce en la molécula de clorobenceno que se encuentra entre dos triángulos Ca_3 de la estructura de la hidroxiapatita. En el catalizador promovido por cobre, uno de los átomos de Ca es reemplazado por uno de Cu, de modo que los triángulos de interés son Ca_2Cu y Ca_3 . El Cu polariza la molécula facilitando el intercambio de OH por Cl.

La isomerización del óxido de propileno sobre fosfato de calcio produce propionaldehído, acetona, 1-propanol y alcohol alílico, fundamentalmente (32). En la tabla II.2 aparecen los resultados. La conversión es casi tan alta como la obtenida con fosfato de aluminio, pero la

composición en productos es bastante diferente. Puesto que el 1-propanol y el alcohol alílico parecen producirse en centros bifuncionales ácido-básicos y según las medidas de acidez y basicidad (tabla II.1), el fosfato de calcio se sitúa justo por debajo del de aluminio en la escala de acidez para estos fosfatos.

El fosfato de calcio ha sido empleado en la alquilación de fenol con metanol (34). En la tabla II.3 se muestran los resultados. Este fosfato es un catalizador muy activo y altamente selectivo en la o-metilación debido, probablemente, a la presencia de centros ácidos y básicos.

La oxidación del propileno sobre fosfato de calcio tan sólo produce CO_2 (87) a 773 K.

Tada (88) ha puesto claramente de manifiesto la presencia de centros básicos de hasta $\text{H}_0=9.3$ sobre $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ estudiando la actividad de éste y otros fosfatos en la descomposición de diacetonalcohol, que sólo se lleva a cabo por catálisis básica (89).

En la actualidad, se está estudiando la transformación de muchos fosfatos de calcio, tanto desde el punto teórico como práctico (90), debido a la importancia que su mineralización presenta en los tejidos duros de los seres vivos. Asimismo, es objeto de investigación la síntesis de β -ortofosfato de calcio cerámicos, junto a determinadas hidroxiapatitas, por el procedimiento de "pirólisis-spray" (91), debido a la importancia que estos materiales presentan en implantes de huesos y dientes (92).

II.4. FOSFATO DE ZIRCONIO

Este fosfato tiene la fórmula general $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Existe en diversas formas cristalinas y amorfas presentando todas ellas estructura laminar. Uno de los fosfatos cristalinos es el denominado α - $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (93,94), que tiene una estructura en la que cada lámina consiste en planos de átomos de Zr puentes entre grupos fosfato alternativos por encima y por debajo de esos planos. Cada lámina se considera un macroanión plano $[\text{Zr}_n(\text{PO}_4)_{2n}]^{2-}$, cuyos oxígenos cargados negativamente están compensados por un número equivalente de protones u otros cationes.

Se obtienen geles del fosfato amorfo por adición de una sal soluble de Zr(IV) en ácido fosfórico. El fosfato estequiométrico cristalino se prepara mediante reflujo del gel amorfo en ácido fosfórico concentrado (95,96). Dependiendo de las condiciones de reflujo se obtienen diferentes formas cristalinas.

Las propiedades ácidas del fosfato de zirconio cristalino varían con la temperatura de pretratamiento. Existen dos tipos de centros ácidos de diferente fortaleza en su superficie, uno de $\text{H}_0=4.8$ a 3.3 y el otro de $\text{H}_0=-3.0$ a -5.6 (97,98). El número de centros ácidos fuertes se incrementa, gradualmente, con la temperatura de pretratamiento hasta 673 K, disminuyendo bruscamente a partir de 723 K. La cantidad total de centros ácidos es próxima a la capacidad de intercambio iónico y al número de grupos POH. Por ello, se considera que tanto los centros ácidos débiles como los fuertes son grupos P-OH de diferentes orígenes, siendo por tanto centros

ácidos de Brönsted, como se confirma por medidas de IR de piridina adsorbida. Hattori *et al.* (97) proponen que los centros ácidos débiles son los grupos POH que interaccionan con agua presente, mientras que los fuertes son grupos POH libres.

El fosfato de zirconio cataliza la deshidratación de alcoholes. Su actividad en la deshidratación del ciclohexanol es casi proporcional al número de hidroxilos superficiales para fosfatos de diferente cristalinidad (98,99).

También se han llevado a cabo sobre estos fosfatos la isomerización de buteno y la apertura de anillo de ciclopropano (93,100), reacciones catalizadas por centros ácidos de Brönsted. La actividad en ambas aumenta con la temperatura de pretratamiento, alcanzando el máximo entre 700-800 K para el ϵ -fosfato. Esto es debido al aumento de la fortaleza de los centros ácidos, aunque su número disminuya.

Clearfield *et al.* (101,102) han encontrado que el α -fosfato de zirconio cristalino sustituido con cationes cobre es un catalizador efectivo para la oxidación de monóxido de carbono.

Otras aplicaciones han sido: la polimerización del óxido de etileno (103), isomerización del ciclohexano a metilciclopentano (104), alquilación de fenol con metanol (ver tabla II.3) (34), y transferencia de hidrógeno entre isopropanol y etilmetilcetona (44), que comienza a 343 K.

Diversos fosfatos de zirconio, algunos pilareados del tipo $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_{2-2x}(\text{O}_3\text{P-R-PO}_3)_x$ (con R=fenilo, dimetilfenilo ó difenilo), y un α -fosfato de zirconio laminar han sido caracterizados por Sharf *et al.* (105). La superficie B.E.T. de los fosfatos de zirconio pilareados se incrementa al aumentar el tamaño y número de grupos orgánicos en las interláminas. El número total de centros ácidos del α -fosfato es mayor que para cualquiera de los pilareados. El α -fosfato pilareado con difenilo tiene las aberturas de las interláminas suficientemente grandes para que entre isopropanol, y su descomposición tiene lugar, principalmente, en el espacio interlaminar de este catalizador. Por el contrario, los pilareados con fenilo o dimetilfenilo tienen menos espacio libre en el espacio interlaminar, de modo que la descomposición del isopropanol tiene lugar en la superficie externa de los sólidos. La deshidratación de isopropanol a propileno en la reacción principal en todos los sólidos.

Se han realizado diversas modificaciones en fosfatos de zirconio. Ginestra *et al.* (106) han intercambiado Na^+ , Cs^+ , ó Ag^+ en estos sólidos y los han aplicado en diversas reacciones test, principalmente en la deshidratación de isopropanol, 1- ó 2-butanol y en la isomerización del 1-buteno.

Se ha llevado a cabo la síntesis de fosfatos de aluminio y zirconio (107) mediante coprecipitación para conseguir soportes de tamaño de poro controlado.

Clearfield y Cheung (108) han sintetizado $\text{ZrCu}(\text{PO}_4)_2$ por intercambio del cobre en fosfato de zirconio en diferentes grados. Estos sólidos han sido aplicados en la deshidrogenación oxidativa del ciclohexeno.

En la actualidad, Depero *et al.* (109-111) están realizando un completo estudio sobre los complejos de intercalación de cobre en α -fosfato de zirconio, mientras que otros autores como

Ortiz Avila *et al.* (112) han encontrado que se puede producir intercambio entre el α -fosfato de circonio y grupos éster de fosfatos de alquilo. Por otra parte, fosfatos dobles de circonio están empezando a ser utilizados como nuevos materiales. Así, por ejemplo, el $\text{CuZr}(\text{PO}_4)_2$ resulta muy efectivo como catalizador en la polimerización oxidativa de la anilina (113), mientras que el $\text{ZnZr}_4(\text{PO}_4)_6$ (114) presenta conductividad iónica.

II.5. FOSFATO DE BISMUTO

Los catalizadores a base de fosfato de bismuto han sido preparados, por diversos autores, por precipitación a partir de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ y $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en una disolución acuosa ácida (115,116).

Sakamoto *et al.* (87) y Seiyama *et al.* (87,115) han llevado a cabo la aromatización de propileno sobre varios fosfatos de bismuto de diferente composición. La oxidación del propileno sobre fosfato de bismuto produce dióxido de carbono, acroleína y benceno como productos principales, junto con pequeñas cantidades de monóxido de carbono, acetaldehído y 1,5-hexadieno. La selectividad a los diferentes productos cambia con la relación P/Bi. La formación de benceno es máxima a P/Bi=0.5, siendo la selectividad del 40 %. En el sólido con relación P/Bi=1 se forma una considerable cantidad de acroleína. Por difracción de rayos X se ha determinado que este sólido con P/Bi=1 puede ser BiPO_4 tipo monazita y el denominado "tipo alta temperatura", mientras que en el sólido con P/Bi=0.5 se ha encontrado una mezcla de BiPO_4 hexagonal, BiPO_4 tipo monazita y BiPO_4 "tipo alta temperatura", $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ y $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Las especies activas para la formación de acroleína, benceno y dióxido de carbono pueden ser, respectivamente, BiPO_4 tipo monazita o "alta temperatura", BiPO_4 hexagonal o $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, y $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

La fortaleza de los centros ácidos en el sólido con P/Bi=1 tipo monazita es mayor ($H_0 = -3.0$ a $+1.5$) que en el "tipo alta temperatura" ($H_0 = +4.0$ a $+6.8$) y en el de relación P/Bi=0.5 ($H_0 = +6.8$ a $+7.1$). El menos ácido (P/Bi=0.5) produce benceno y el más ácido (P/Bi=1 tipo monazita) forma, principalmente, acroleína. Esta reacción parece ser que procede a través de un intermedio π -alílico, lo que explicaría la formación simultánea de acroleína, 1,5-hexadieno y 2,5-dimetil-1,5-hexadieno (116). Por ello, si el intermedio alílico se adsorbe en un centro más ácido puede hacerse catiónico, con lo que podría reaccionar más probablemente con un anión oxígeno para formar acroleína. En un centro menos ácido sería más probable la formación de benceno.

Por comparación de los resultados obtenidos con los de otros fosfatos (entre ellos, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CrPO_4 , FePO_4 , $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, CePO_4 y $40\text{SnO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$), se muestra que el ión Bi^{3+} es necesario para esta reacción, ya que ninguno de estos fosfatos produce benceno.

Finalmente, cabe indicar que Delmon *et al.* (117-119) estudian la acción sinérgica de BiPO_4 con óxidos metálicos como el MoO_3 . Este efecto es relevante, por ejemplo, en la deshidratación de la N-etilformamida al nitrilo correspondiente. En el proceso interviene el "spillover" de

oxígeno.

II.6. FOSFATO DE CADMIO

El fosfato de cadmio ha sido preparado a partir de nitrato de cadmio y fosfato sódico (Na_3PO_4) y calcinado entre 573 y 873 K (120). En la descomposición del 2-propanol sobre este catalizador se produce tanto acetona como propeno. A 568 K, aproximadamente, un 50 % del 2-propanol se convierte, dando un 80 % de acetona y un 20 % de propeno sobre un catalizador calcinado a 573 K. La conversión y selectividad a acetona aumentan con la temperatura de calcinación del sólido, descendiendo, rápidamente, la conversión, posteriormente, hasta hacerse insignificante a 773 K. La adición de piridina no altera la reacción, pero el ácido tricloroacético envenena el catalizador para la deshidrogenación e incrementa la deshidratación. Esto sugiere que los centros básicos son responsables de la deshidrogenación.

Numerosos alcoholes muestran una selectividad superior al 95 % en la deshidrogenación sobre fosfato de cadmio (121). La adición de tetracloruro de carbono en la alimentación disminuye la actividad deshidrogenante y aumenta la deshidratante. El tetracloruro de carbono puede interaccionar con centros básicos dando dióxido de carbono, el cual se observa como subproducto.

II.7. FOSFATO DE CROMO

Este fosfato ha sido preparado a partir de CrCl_3 y Na_2HPO_4 (122). El fosfato de cromo hexahidrato pierde el agua de hidratación a 1023 K, mientras que su superficie disminuye desde $78.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a 573 K a 73 y $20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a 873 y 1073 K, respectivamente.

Al aumentar la temperatura de pretratamiento decrece la concentración total de centros ácidos, tal como lo hace entre $-8.2 < H_0 < -5.6$ (123). Al aumentar la temperatura de pretratamiento a 623 K, la concentración para $-3.0 < H_0 < 1.5$ decrece, luego aumenta hasta un máximo a 873 K y, finalmente, decrece. El número de centros ácidos entre $-5.6 < H_0 < -3.0$ aumenta hasta un máximo a unos 673 K, disminuyendo posteriormente.

Es uno de los fosfatos más activos en la deshidratación del 2-propanol (124).

La hidratación de etileno a etanol sobre fosfato de cromo obedece a la misma cinética que sobre fosfato de boro (123). La velocidad es mayor que para los fosfatos de boro, hierro o cobre. El fosfato de cromo tiene el mayor número de centros de mayor actividad ($-8.2 < H_0 < -5.6$).

La oxidación de propileno sobre fosfato de cromo sólo produce CO_2 con una baja conversión (87,115).

En la alquilación de fenol con metanol (tabla II.3) muestra menos actividad que los fosfatos de calcio o boro y una baja orto-selectividad (34). Según esto, la concentración de centros ácidos y básicos es relativamente baja.

Recientemente el Departamento de Química Orgánica de la Universidad de Córdoba ha abordado el estudio de ortofosfatos de cromo y sistemas a base de CrPO_4 y AlPO_4 en diversos procesos orgánicos (125).

Estos CrPO_4 han sido sintetizados a partir de nitrato de cromo y H_3PO_4 y han sido precipitados a partir de amoníaco, óxido de propileno o ambos (125-127). Este último es el que posee mejores propiedades texturales y mayor número y fortaleza de los centros ácidos de Brönsted, exhibiendo, además, mayor actividad en la isomerización de esqueleto de ciclohexeno y en la conversión de cumeno, en comparación a los otros. También se ha estudiado la estructura de los diferentes sólidos.

Los sistemas CrPO_4 - AlPO_4 mejoran las propiedades ácidas de los sólidos individuales (128). Así, presentan mayor actividad en las dos reacciones "test" anteriores. También se han estudiado las propiedades texturales y estructurales en función de la composición de los sólidos.

Por otra parte, Goemine *et al.* (129) han estudiado, por diversas técnicas físicas, el recubrimiento de fosfato de cromo con aluminio. Asimismo, el Grupo de Investigación de Yu-Wen Chen, ha empleado el sistema óxido de cromo-fosfato de cromo, como catalizadores ácidos sólidos, en procesos de deshidratación de alcoholes (130).

II.8. FOSFATO DE HIERRO

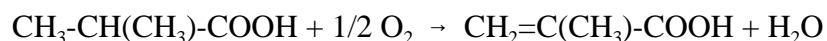
Apenas existen referencias bibliográficas sobre el fosfato de hierro como catalizador.

En cuanto a su acidez superficial se ha encontrado que es similar a la del fosfato de magnesio, el cual posee una acidez mayor que el fosfato de calcio (131).

Ha sido aplicado en la deshidratación de 2-propanol (124) y en la hidratación de etileno a etanol (74). En esta última sigue una cinética análoga a la de los fosfatos de boro o cromo, aunque la velocidad es inferior a la de éstos.

En la oxidación de propileno produce principalmente CO_2 junto con una pequeña cantidad de acroleína (115).

Recientemente ha despertado gran interés el uso de los fosfatos de hierro como catalizadores en la deshidrogenación oxidativa de ácido isobutírico para producir ácido metacrílico, según la reacción:



El ácido metacrílico es una materia prima esencial para la síntesis de varios polímeros. Ya se conocía, por patentes, que tanto los fosfatos de hierro como heteropoliácidos del tipo $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ son efectivos catalizadores en esta reacción.

Vedrine *et al.* (132) han estudiado los centros activos en fosfatos de hierro en esta reacción. Han caracterizado los catalizadores antes y después del proceso mediante espectroscopía Mössbauer y difracción de rayos X. Los resultados encontrados muestran que al igual que los fosfatos de vanadio, los fosfatos de hierro evolucionan bajo las condiciones de la reacción

catalizada. Esta evolución se caracteriza por un cambio estructural, el cual en el caso de los fosfatos de hierro conduce a la formación de una nueva fase. Esta fase, presente en todos los catalizadores empleados en la reacción, sugiere un mecanismo redox. En su caracterización mostró que está compuesta de iones férricos y ferrosos en una relación de 2. Estudios adicionales muestran que esta nueva fase presenta una relación P/Fe=1.33, y puede ser formulado como $\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ con presencia de vacantes de hierro. La existencia de esta fase con iones férricos y ferrosos debe favorecer una transferencia electrónica rápida y reversible durante la acción catalítica.

El propio Vedrine *et al.* (133) han utilizado la técnica ^{31}P MAS NMR, junto a la difracción de rayos X, para estudiar el papel ejercido por el reordenamiento de los átomos superficiales de los fosfatos de hierro y vanadio en procesos de oxidación parcial y deshidrogenación oxidativa

Barbaux *et al.* (134) han realizado los análisis en el seno y en la superficie de estos catalizadores. Así, encuentran que en el catalizador fresco sólo existe Fe(III) mientras que en el catalizador usado se detectan Fe(II) y Fe(III). Asociado a éstos, el fósforo parece estar presente como una mezcla de hidrogenofosfatos y fosfato. Incluso aunque se considera que el hidrogenofosfato de hierro no es estable en las condiciones de reacción, cabe decir que el vapor de agua tiene una gran influencia en el comportamiento catalítico (135) y puede ayudar a estabilizar en estas condiciones los hidrogenofosfatos. Por otro lado, el fósforo en relación al hierro no está homogéneamente distribuido. Existen zonas con un contenido en fósforo alto en relación al hierro, tanto en el catalizador fresco como en el usado, existiendo un gradiente de fósforo desde las capas externas hacia el interior del catalizador.

También se ha informado de la importancia del agua en el proceso y se han realizado estudios cinéticos (135). De esta forma, se ha encontrado que el ácido metacrílico, propeno y acetona son productos primarios (que posteriormente pueden dar CO y CO_2), y que el vapor de agua es necesario para activar el sólido inicialmente inactivo. Proponen un mecanismo basado en el par redox Fe(II)/Fe(III), con tres centros diferentes implicados en la activación de ácido isobutírico. Resultados similares se han obtenidos en el caso del ácido fosfomolibdico, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (136).

Ai *et al.* (137) han estudiado el efecto del método de preparación y la composición P/Fe en esta reacción. Encuentran que, independientemente del método de preparación, las muestras con proporciones P/Fe=1.0-1.2 son las que presentan mayor actividad y selectividad. Obtienen selectividades a ácido metacrílico del 80 %, con una conversión de ácido isobutírico del 90 %. Teniendo en cuenta el hecho de que los fosfatos de hierro con P/Fe=1.0-1.2 se reducen en presencia de ácido isobutírico en ausencia de oxígeno a $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (P/Fe=1.0), es probable que las especies activas con P/Fe=1.0 mantengan esta relación sin alterar durante el ciclo redox.

Muneyama *et al.* (138) han encontrado que los fosfatos de hierro frescos con sólo Fe(III) de baja cristalinidad, se reducen con hidrógeno o ácido isobutírico en presencia de agua, formando un pirofosfato de hierro (II), $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$, a través de un intermedio con una relación $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+})$ aproximada de 0.5. Bajo las condiciones de reacción, el fosfato de hierro fresco se reduce

gradualmente a un intermedio. Por otro lado, el $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ se reoxida también al mismo intermedio bajo las condiciones de reacción. Se ha observado que tanto la actividad como la selectividad se afectan poco por grandes variaciones en los estados de valencia del hierro en el interior del fosfato. Los resultados obtenidos de la reacción llevada a cabo en ausencia de oxígeno, revelan que el ácido metacrílico y la acetona se forman por reducción del fosfato de hierro con casi la misma selectividad que en presencia de oxígeno. Esto indica que la reacción está promovida por un ciclo redox del fosfato de hierro, como se observa, generalmente, en otras reacciones de oxidación suaves, sobre catalizadores que contienen óxido de vanadio o molibdeno.

Ai *et al.* (139) también han llevado a cabo la deshidrogenación oxidativa de isobutironitrilo a metacrilonitrilo sobre fosfato de hierro entre 673 y 753 K. Se producen también pequeñas cantidades de acetona, óxidos de carbono y ácido cianhídrico. Se consiguen selectividades a metacrilonitrilo del 70 % (molar) con conversiones de isobutironitrilo del 85 %.

El propio Grupo de Ai ha comparado la actividad catalítica del fosfato de hierro, con la de los fosfatos de vanadio y molibdeno (140) frente a la oxidación parcial del 1-buteno, crotonaldehído, aldehído metacrílico, butiraldehído, isobutiraldehído, y los ácidos propiónico, butírico e isobutírico.

La oxidación catalítica directa de metano a metanol a presión atmosférica es de una gran dificultad. El metano es una molécula mucho menos reactiva que el metanol y, normalmente, se requieren temperaturas superiores a 873 K para la activación de metano sobre catalizadores sólidos. Sin embargo, bajo estas circunstancias, sólo se obtienen trazas de CH_3OH , puesto que el metanol formado se oxida, instantáneamente, a HCHO y CO . Muy recientemente, Wang y Otsuka (141) han realizado la oxidación selectiva de metano a metanol con N_2O sobre FePO_4 . La adición de hidrógeno aumentó la conversión de metano y el rendimiento en metanol. La formación de metanol se inicia por encima de 523 K, y el rendimiento en un sólo paso, para la suma de CH_3OH y HCHO , alcanza el 5.3 % a 723 K, en presencia de hidrógeno. Han sugerido que una especie de oxígeno monoatómica formada en la superficie de FePO_4 es la responsable para esta activa y selectiva oxidación del metano.

Asímismo, se ha explicado la alta selectividad obtenida en la oxidación del metanol a formaldehído, utilizando fosfato de Fe^{3+} , como catalizador, en base a la alta covalencia de los enlaces P-O en este fosfato (142).

Gadgil y Kulshreshtha (143) han sintetizado catalizadores mixtos del tipo $\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$. El FePO_4 no puede ser usado para reacciones a alta temperatura puesto que se descompone para dar Fe_3PO_7 , el cual se descompone, posteriormente, para dar $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Por ello, tiene interés el estudio de la estabilización del FePO_4 mediante su incorporación en la red de AlPO_4 en fosfatos mixtos de hierro y aluminio. Así, el fosfato mixto obtenido tendría propiedades redox y centros ácido-básicos fuertes, lo cual sería muy útil para numerosas reacciones químicas. Han preparado FePO_4 y AlPO_4 a partir de disoluciones acuosas de los correspondientes cloruros y ácido fosfórico, por precipitación con amoníaco acuoso. Los fosfatos mixtos, $\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ (donde $x=0.0$,

0.25, 0.5, 0.75 y 1.0), han sido preparados adicionando las relaciones adecuadas de hierro y aluminio. Aunque FePO_4 y AlPO_4 no son isoestructurales, es posible formar sus soluciones sólidas por coprecipitación de los fosfatos constituyentes, seguida por calcinación a temperaturas adecuadas. En el $\text{Al}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$, el FePO_4 está estabilizado y no se descompone, debido a su completa incorporación en la red de AlPO_4 , hasta 975 K. La transformación de fase del AlPO_4 también se afecta y tiene lugar a temperaturas más bajas ($T \approx 1075$ K). Por la incorporación de Fe^{3+} , los parámetros de red del AlPO_4 aumentan, ligeramente, tanto para la tridimita como para la fase ortorrómbica. Se obtienen similares resultados para $\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$, pero debido a la mayor temperatura que se requiere para completar la incorporación de FePO_4 en la red de AlPO_4 , el ortofosfato de hierro se descompone, parcialmente, a Fe_3PO_7 y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Para la composición $\text{Al}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{PO}_4$ la incorporación de AlPO_4 en la estructura de FePO_4 tiene lugar a ≈ 1075 K, y la estructura trigonal de FePO_4 se retiene.

Por otra parte, se ha comparado la actividad catalítica de sistemas óxido de hierro-fosfatos de hierro (144) con la de sistemas alúmina-fosfatos de aluminio, frente a procesos de deshidratación, utilizando un reactor de pulsos.

II.9. FOSFATO DE SILICIO

Se ha preparado a partir de gel de sílice y ácido ortofosfórico (145). Sobre este fosfato, $\text{Si}_3(\text{PO}_4)_4$, el 2-propanol y 1-butanol se descomponen a propeno y butenos, respectivamente.

II.10. FOSFATO DE VANADIO

Los fosfatos de vanadio están siendo objeto de un gran número de trabajos desde hace unos años. Esto se ha debido a su utilidad en procesos de oxidación selectiva.

Ai (146) ha aplicado lo que denomina catalizadores basados en $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ en la deshidrogenación oxidativa de ácido isobutírico. Los productos obtenidos han sido ácido metacrílico, acetona, propileno y óxidos de carbono. Los catalizadores han sido sintetizados a partir de NH_4VO_3 ó V_2O_5 como fuente de vanadio, H_3PO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ o POCl_3 , sin agente reductor o con diferentes agentes, y en distintos medios. De los resultados obtenidos considera que el proceso transcurre, al igual que en heteropoliácidos (147), a través de tres rutas paralelas, en las que el ácido isobutírico puede dar: (i) acetona + CO_x + H_2O , (ii) ácido metacrílico + H_2O , y (iii) propileno + CO + H_2O . La reacción (i) es una fisión oxidativa C-C, la reacción (ii) es una deshidrogenación oxidativa y la (iii) es una descomposición catalizada por ácido (148). Teniendo en cuenta el hecho de que los centros básicos actúan como centros oxidantes (149) y que la fisión oxidativa C-C se acelera por la acción de los centros básicos (150), interpreta la selectividad en la reacción en base a las propiedades ácido-básicas del catalizador. Así, la reacción (i) se acelera, principalmente, por la acción de centros básicos con función oxidante, la reacción (iii) por la

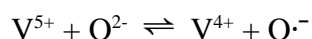
acción de centros ácidos y la (ii) por la acción de centros ácidos y básicos de fortaleza media. Al aumentar el contenido en fósforo se incrementan las propiedades ácidas y disminuyen las básicas, y se produce una disminución de la selectividad a acetona y un aumento a propileno. La selectividad a ácido metacrílico pasa por un máximo a $P/V=1.0-1.6$, lo que indica que a esta composición existe una relación entre la función ácida y la oxidante. La selectividad a ácido metacrílico se afecta poco por el método de preparación del catalizador, como en el caso de la oxidación de buteno a anhídrido maleico, pero no como en el caso de la oxidación de n-butano a anhídrido maleico (151). Por tanto, la presencia de centros ácidos fuertes no es necesaria para la formación de ácido metacrílico, en contraste con la oxidación del n-butano, porque la afinidad del ácido isobutírico por el catalizador es mayor que la de los hidrocarburos parafínicos.

La oxidación del n-butano y los butenos a anhídrido maleico ha sido estudiada por un gran número de autores. Van Geem y Nobel (152) han estudiado la influencia de la relación P/V entre 0.34 y 2.40. Así, obtienen para la oxidación del n-butano una actividad máxima a $P/V=0.6$, mientras que en la oxidación del trans-2-buteno, en la que la actividad catalítica fue mucho mayor, se incrementa cuando decrece la relación P/V . La selectividad al anhídrido fue más alta en la oxidación del n-butano y no depende de la relación P/V . Concluyen que todos los catalizadores tienen centros activos similares y la relación P/V sólo determina su número. Plantean un esquema de reacción como el siguiente:



en que, a su vez, cada compuesto puede dar CO , CO_2 y otros productos secundarios.

Szakács *et al.* (153) han llevado a cabo la reacción anterior sobre α y β - VOPO_4 y $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$. En ausencia de oxígeno encuentran que en la oxidación del 1-buteno por α y β - VOPO_4 los productos principales son CO , CO_2 , anhídrido maleico, furano y butadieno. La cantidad de hidrocarburo introducida en un pulso se correspondía con el número de oxígenos de tipo vanadilo en superficie, asumiendo que son las especies reactivas. Sin embargo, la conversión no cambia con el número de pulsos, lo que indica un equilibrio rápido y prácticamente completo entre los oxígenos de la masa y de la superficie. Sobre $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ el producto principal fue butadieno. En la reacción del n-butano con α y β - VOPO_4 se produce, principalmente, el anhídrido, CO_2 y CO . Operando como reactor de flujo se observa pérdida de la capacidad de oxidación. En la oxidación catalítica del 1-buteno y del n-butano sobre α y β - VOPO_4 , a pesar de la presencia de oxígeno, el catalizador sirve como fuente de oxígeno, como demuestran mediante un balance del oxígeno. Estudiando el comportamiento térmico de los catalizadores, sugieren la formación de nuevas especies de oxígeno, probablemente a través del proceso:



Estos autores consideran que en ambas oxidaciones la misma especie oxígeno ión-radical es la reactiva. Las transformaciones de butano y buteno a anhídrido maleico suponen que implica la abstracción de hidrógeno por $\text{O}^{\cdot-}$, así como reacciones de adición de estas especies y, por supuesto, la reoxidación del sólido.

Bergeret *et al.* (154) encuentran que un catalizador efectivo en la oxidación del n-butano debe estar compuesto de una fase amorfa (V^{5+}), que interviene en la activación del n-butano, y una fase $(VO)_2P_2O_7$ cristalina, confirmando las sugerencias de Hodnett (155) de que un catalizador con máxima actividad y alta selectividad consistiría en capas superficiales oxidadas sobre un núcleo reducido. Sin embargo, Contractor *et al.* (156) consideran que la oxidación selectiva del butano ocurre, principalmente, en superficies de $(VO)_2P_2O_7$, siendo óptimo el preparado a partir de $(VO)_2H_2O(PO_3OH)_2$, debido, presumiblemente, a pares V-V, que pueden ser importantes en la oxidación del butano, la reducción del oxígeno, o ambos.

Bordes (157) ha estudiado la estructura cristalina de diferentes fases de los fosfatos de vanadio y los efectos del método de preparación relacionándolos con los resultados obtenidos en la oxidación del butano y buteno a anhídrido maleico.

Hodnett (158) ha informado de algunos aspectos del mecanismo de la oxidación de hidrocarburos C-4 a anhídrido maleico, sobre fosfatos de vanadio, y el papel de los centros ácido-base en la activación de estos hidrocarburos.

A pesar del gran número de investigaciones llevadas a cabo sobre estos sólidos, desde hace unos años, el estudio de estos fosfatos de vanadio (y de otros compuestos relacionados) sigue despertando gran interés, como lo demuestra el gran número de comunicaciones presentadas al respecto en los dos últimos Congresos Internacionales dedicados a nuevos desarrollos en oxidación selectiva (159,160). Entre los últimos avances presentados figuran los de Overbeek *et al.* (160) que han realizado estudios de dos fosfatos diferentes durante la reacción, utilizando técnicas de caracterización "in situ". Así, han encontrado que las fases inicialmente presentes de fosfato (V^{5+}) se transforman durante la oxidación catalítica del n-butano en diferentes fases activas desconocidas, lo que va acompañado de un "efecto activador", provocando un aumento de la selectividad a anhídrido maleico y de la actividad en la oxidación. Los difractogramas obtenidos de la fase activa, medidos "in situ", no se parecen a los del pirofosfato de vanadilo, que suele considerarse como la fase activa. Sin embargo, después de la reacción sí se identifica esta fase. Schuurman *et al.* (160) han informado que el $(VO)_2P_2O_7$ tiene un único sistema de almacenamiento/suministro capaz de adsorber oxígeno y canalizarlo, eficientemente, a los centros catalíticamente activos. Proponen que el almacenamiento ocurre a través de la transformación de $(VO)_2P_2O_7$ en compuestos de V^{5+} y que el mecanismo de suministro implica la reacción inversa. De esta forma, se produce un proceso de oxidación en el que la superficie de $(VO)_2P_2O_7$ se transforma en un "cluster" superficial de unidades moleculares de $\delta\text{-VOPO}_4$:



También se han llevado a cabo estudios acerca del efecto de diferentes aditivos en los centros activos y actividad del $(VO)_2P_2O_7$ (161).

Se han llevado a cabo nuevos procesos de oxidación sobre estos sólidos. Centi *et al.* (159,162) han mostrado que empleando $(VO)_2P_2O_7$ en la oxidación del n-pentano se producen cantidades comparables de anhídrido ftálico y anhídrido maleico, en reacciones paralelas. La

formación del primero es particularmente interesante tanto desde el punto de vista fundamental, ya que es uno de los pocos ejemplos de una reacción de oxidación selectiva en que se forman productos con mayor número de átomos de C que el alcano inicial, como del industrial. La formación de anhídrido ftálico no implica una reacción de tipo Diels-Alder en fase gaseosa, proponiéndose (i) una reacción superficial de tipo Diels-Alder entre un dieno adsorbido (tal como el pentadieno) y un producto adsorbido que contenga O (tal como el anhídrido maleico) o (ii) una reacción superficial entre dos hidrocarburos adsorbidos activados (posiblemente cíclicos, tal como dos moléculas de ciclopentadieno). Fumagalli *et al.* (160) han estudiado la oxidación del o-xileno, n-butano, benceno, n-pentano, 1-penteno y mezclas de hidrocarburos a anhídrido ftálico, encontrando que el fosfato de vanadio es muy activo y selectivo con todos los reactivos, excepto con olefinas. Zazhigalov *et al.* (160) han llevado a cabo la oxidación catalítica directa del n-butano a tetrahidrofurano sobre varios fosfatos de vanadio, algunos "dopados" con lantano. El análisis de los datos de intercambio isotópico en $D_2-C_4H_{10}$ sobre diferentes óxidos muestra que sobre óxido de lantano el intercambio procede, predominantemente, en los grupos CH_3 terminales (163). Así, la adición de este óxido podría aumentar la activación de C_4H_{10} lo cual favorecería la transformación directa en intermedios del tipo furano. De hecho, los sólidos con lantano presentan una mayor conversión a tetrahidrofurano, que puede contribuir de la forma ya comentada o mediante la generación de especies oxígeno reactivas localizadas en posiciones adecuadas.

Diversos autores han analizado las propiedades ácidas del $(VO)_2P_2O_7$. Puttock y Rochester (164) han informado que este sólido presenta centros ácidos de Lewis y de Brönsted en relación 2:1, pero en contacto con agua, cambia a 1:2. Matsuura (161) ha aplicado el $(VO)_2P_2O_7$ en diferentes reacciones de oxidación (oxidación del butano a anhídrido maleico, oxidación del ácido isobutílico y la metacroleína a ácido metacrílico, y oxidación y amoxidación de metilpiridina a carboxipiridina y cianopiridina, respectivamente) y en reacciones de tipo ácido (deshidratación del 2-propanol y ácido isobutírico a propeno, y esterificación del ácido metacrílico con metanol).

Por otro lado, Ai ha obtenido buenos resultados en la condensación, en fase gaseosa, de formaldehído con acetona para formar metilvinilcetona (165) y en la de formaldehído con ácido propiónico para obtener ácido metacrílico (166).

Centi (161), en 1991, expuso algunas de las perspectivas y prioridades en la investigación en este campo en el futuro. Así, considera preciso conocer mejor los centros activos tridimensionales, y modificarlos mediante el uso de aditivos y mediante el anclaje de grupos orgánicos e inorgánicos a los grupos P-OH de Brönsted. El papel de las especies añadidas, el análisis de los cambios que ocurren en los sólidos durante las reacciones y la influencia de determinadas variables de operación, el uso de compuestos o sólidos marcados para obtener información de mecanismos, la aplicación de estos sólidos en otras reacciones y la síntesis de nuevos sólidos, como un pirofosfato de vanadio no estequiométrico (167) y la posibilidad de intercalación de metales de transición en ortofosfato de vanadilo hidratado, precursor del pirofosfato de vanadilo (168), abre nuevas perspectivas en este campo.

En el sentido, casi profético de las perspectivas de Centi, se ha avanzado, extraordinariamente, a partir de 1991, en las investigaciones sobre los denominados "V-P-O" (nombre abreviado de los fosfatos de vanadilo). A título de ejemplo, citaremos la formación y caracterización de partículas nanoestructurales en sistemas V-P-O (169); las investigaciones llevadas a cabo por Volta, utilizando ^{31}P NMR (170), sobre las diferentes fases de VPO, y sobre la oxidación de n-butano a anhídrido maleico (171,172); la localización de especies superficiales $\text{V}=\text{O}$ (173) o el mecanismo de oxidación, a nivel molecular, del molibdeno sobre pirofosfato de vanadilo (174).

II.11. FOSFATOS DE METALES ALCALINOS

El fosfato de litio se ha preparado a partir de hidróxido de litio y ácido fosfórico (175). Las superficies obtenidas no han superado nunca los $35 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y, en todos los casos observados, disminuye al aumentar la temperatura de calcinación por encima de 873 K y cuando aumenta la relación P/Li.

En la tabla II.2 se dan los resultados obtenidos en la isomerización del óxido de propileno sobre varios fosfatos (32). La reacción se produce sobre fosfato de litio con una pequeña conversión. La cantidad de propionaldehído formado es relativamente alta, lo que sugiere la presencia de centros ácidos, tal como aparecen en la tabla II.1. Fosfatos de litio mixtos, de la forma Li_2MPO_4 y LiM_2PO_4 , donde M es Na ó K, tienen propiedades ácidas y básicas (tabla II.1). Estos muestran elevadas selectividades en alcohol alílico pero bajas selectividades en propionaldehído (tabla II.2). Se ha informado que Li_3PO_4 no estequiométrico es el mejor catalizador para la isomerización del óxido de propileno a alcohol alílico (176,177), proceso que es interesante industrialmente. También, más recientemente, se ha soportado estos Li_3PO_4 sobre Al_2O_3 , SiO_2 , entre otros materiales, mejorando los resultados en este proceso (178).

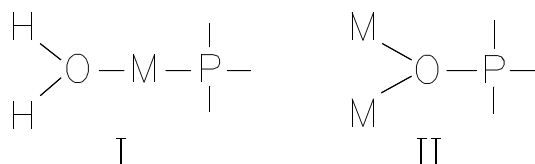
Las propiedades básicas de estos fosfatos también han sido puestas de manifiesto por Scheidt (179), quien ha llevado a cabo reacciones de condensación aldólica, típicamente catalizadas por bases, en ortofosfato de litio, de sodio y de calcio. Tada (88) ha estudiado las propiedades básicas de algunos fosfatos metálicos y su actividad catalítica en la descomposición del diacetonalcohol. En la tabla II.4 se dan los resultados obtenidos por Tada.

Tabla II.4. Fortaleza básica de fosfatos de metales alcalinos y alcalinotérreos (88).

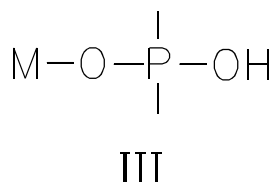
| Fosfato metálico original | Temperatura de calcinación (K) | Fortaleza básica (H_o) | | | |
|----------------------------|--------------------------------|----------------------------|-----|------|------|
| | | 7.1 | 9.3 | 15.0 | 17.2 |
| Li_3PO_4 | 295-673 | - | - | - | - |
| $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ | 295-973 | + | + | - | - |
| $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ | 295-333 | - | - | - | - |
| | 650-773 | + | + | - | - |
| $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ | 295-673 | - | - | - | - |
| $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ | 295-773 | - | - | - | - |
| K_3PO_4 | 295-1073 | + | + | + | + |
| K_2HPO_4 | 295-773 | + | - | - | - |
| KH_2PO_4 | 295-673 | - | - | - | - |
| $Ca_3(PO_4)_2$ | 295-873 | + | + | - | - |
| $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ | 295-673 | - | - | - | - |

Los fosfatos terciarios de sodio, potasio y calcio, así como los fosfatos secundarios de sodio y potasio pueden emplearse como catalizadores básicos. La fortaleza básica del fosfato de potasio es comparable a la de los óxidos de metales alcalinotérreos (180). Según los datos de la tabla II.4 el Li_3PO_4 no muestra ninguna basicidad, lo que está de acuerdo con los resultados de la tabla II.1 encontrados por Imanaka *et al.* (32). Sin embargo, ha sido empleado en la condensación aldólica (179), por lo que Tada sugiere que el fosfato utilizado por Scheidt no es Li_3PO_4 sino un fosfato sustituido tal como $NaLi_2PO_4$. Como cabía esperar la actividad catalítica en la decomposición del diacetonalcohol es proporcional a la cantidad de centros básicos efectivos.

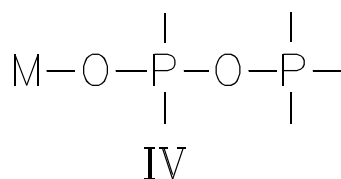
Tada (88) ha discutido la naturaleza de los centros básicos en base a la estructura de los fosfatos (181). En ortofosfatos metálicos hidratados, el átomo de fósforo está rodeado por átomos de oxígeno tetraédricamente, y el átomo metálico (M) está rodeado por los oxígenos de los grupos PO_4 y de las moléculas de agua. Sin embargo, en fosfatos metálicos anhidros, el átomo metálico está rodeado sólo por los oxígenos de los grupos PO_4 . Así, se considera que las siguientes estructuras I y II forman parte de los fosfatos hidratados y anhidros, respectivamente.



Si el poder electrodonador del átomo metálico es adecuado, el átomo de oxígeno en las uniones M-O se hace básico. Así, comprueba que la actividad catalítica (o basicidad) del fosfato alcanza el máximo cuando está completamente deshidratado. Tada explica estos resultados de la siguiente forma. Puesto que la carga negativa en el oxígeno de II es mayor que la de I, las basicidades de los anhídridos son mayores que las de los hidratos y, por ello, las actividades de los primeros son mayores que las de los últimos. A la vista del radio y valencia, el orden en el poder donador de electrones de los átomos de los metales alcalinos es $\text{K} > \text{Na} > \text{Li}$ y se corresponde con el orden de la fortaleza básica de los fosfatos: $\text{K}_3\text{PO}_4 > \text{Na}_3\text{PO}_4 > \text{Li}_3\text{PO}_4$. En un fosfato ácido una parte de la estructura corresponderá a III.



Puesto que la carga negativa en el oxígeno de II es mayor que en III, la basicidad del fosfato terciario debe ser superior a la de un fosfato ácido. Esto es confirmado por los resultados obtenidos. Ivanov *et al.* (182) encuentra que la actividad de los fosfatos neutros es mayor que la de los disustituídos. La nula basicidad o muy baja actividad, encontradas por Scheidt (179), en un pirofosfato pueden atribuirse a la escasa carga negativa en el átomo de oxígeno en las uniones M-O de la estructura IV:



puesto que el poder electroatractor del ión pirofosfato se considera más fuerte que el del ión ortofosfato.

Tada *et al.* (183) han estudiado también la acidez de diversos fosfatos metálicos. Encuentran que para casi todos estos fosfatos la acidez alcanza un máximo cuando se calcinan entre 473 y 573 K. La correlación entre la acidez máxima y la electronegatividad del ión metálico central demuestra que la acidez está muy influenciada por el poder electroatractor del ión metálico. Sugieren que la acidez es causada por estructuras específicas con agua de coordinación y por

orbitales vacantes generados en la deshidratación. Un centro ácido de Brönsted puede ser debido al agua residual afectada por el efecto inductivo del ión metálico, y un centro ácido de Lewis puede atribuirse a orbitales vacantes.

El fosfato de potasio, K_3PO_4 , y el de sodio, Na_3PO_4 , soportados sobre carbón activo, han sido aplicados como catalizadores en la alquilación de tolueno con metanol, por Sodesawa *et al.* (184). Los rendimientos obtenidos en productos de alquilación del anillo y en productos de alquilación de la cadena sustituyente han sido correlacionados con la acidez y basicidad, respectivamente. Entre los fosfatos ensayados, el de boro es el que conduce a mayor rendimiento en productos de alquilación del anillo, xilenos, y el que presenta mayor número de centros ácidos, mientras que el fosfato de potasio da lugar al rendimiento más alto en productos de alquilación de la cadena sustituyente, etilbenceno y estireno, y el mayor número de centros básicos. El fosfato de sodio presenta actividad pero inferior a la del de potasio, y el de calcio menor a estos dos.

Asímismo, Gunter *et al.* (185) describen la obtención de 2,3-pentanodiona a partir de ácido láctico sobre ortofosfatos de sodio.

Sin embargo, hoy tienden a sintetizarse y utilizarse como catalizadores sólidos, fosfatos mixtos alcalinos, en los que interviene, al menos, un metal alcalino. A título de ejemplo citaremos los de sodio y titanio (186); potasio y estaño, obtenido por síntesis hidrotérmica (187); berilio y litio, del tipo zeolítico (188) o titanio y potasio (189). Es de destacar que estos últimos (los de titanio y potasio) solos o "dopados" con Nb (190) presentan luminiscencia del tipo d^0 .

II.12. FOSFATO DE ZINC

El fosfato de zinc tetrahidrato, $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, calcinado durante 3 horas al aire entre 573 y 923 K, ha sido empleado en el estudio de la deshidratación y deshidrogenación de 2-butanol (191). El comportamiento catalítico de estos sólidos en dichos procesos se tratará en la sección V.1.1 de esta Memoria.

En la oxidación de propileno (87) sobre $Zn_3(PO_4)_2$ se produce principalmente CO_2 , junto a una pequeña cantidad de acroleína. La conversión obtenida es baja en comparación a la de fosfatos como los de calcio, hierro, cobre o bismuto.

Algunas otras aplicaciones de estos sólidos han sido similares a las de fosfato de magnesio por lo que se tratarán posteriormente junto a ellos.

II.13. FOSFATO DE MAGNESIO

Los fosfatos de magnesio han sido empleados en diversos procesos industriales, ajenos a la Síntesis Orgánica y a la Catálisis, entre los que cabe destacar:

- a) Junto a hidróxido de aluminio y fosfato de aluminio, el $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ ha sido empleado en geles tixotrópicos (se licuan al agitarlos y se hacen un gel en reposo) para el tratamiento de la hiperacidez (192).
- b) Los ortofosfatos de calcio y magnesio, en disolución, se han empleado como estabilizantes del H_2O_2 en el blanqueo de algodón (193).
- c) Formando parte de antiaglomerantes de mezclas en polvo (194).
- d) Como constituyente de fertilizantes (195).
- e) El hidrogenofosfato se ha utilizado como aditivo alimentario (195).
- f) El hidrogenofosfato también se ha usado en la industria cerámica (195).
- g) Tanto el fosfato como el hidrogenofosfato se han empleado como estabilizantes del $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en pastas dentífricas (196).
- h) El fosfato de magnesio se ha usado como antiapelmazante de agentes limpiadores que contienen silicatos (197).

A continuación vamos a hacer un recorrido histórico de los usos de los fosfatos de magnesio en procesos orgánicos, a nivel industrial.

Waida (198) describió el empleo de $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ como promotor de la acción catalítica del óxido de magnesio en la descomposición del etanol, para dar 1,3-butadieno.

Los fosfatos ácidos de magnesio y zinc se han utilizado como catalizadores en la alquilación de hidrocarburos aromáticos con olefinas (199). La reacción tiene lugar a 523-673 K y 1-100 atm, utilizando un exceso de compuesto aromático, dando lugar principalmente a un producto monoalquilado.

Entre otros muchos catalizadores (200) el $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ha sido ensayado para la producción de estireno por deshidratación del 1-feniletanol.

Alquinoles del tipo $\text{R}'\text{CR}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CH}$, donde R es H, un grupo alquilo o arilo y R' es un grupo alquilo, se convierten en una mezcla de alqueninos conjugados, aldehidos insaturados y cetonas, en fase gaseosa, sobre un catalizador H_3PO_4 -fosfato metálico impregnado en un soporte inerte. Los metales pueden ser: Cd, Cu, Sn, Mg, Ni, Zn, Cr, Th o W, y la reacción se lleva a cabo en presencia de un 25 % de vapor de H_2O y entre 463 y 523 K.

Junto con otros sólidos $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $\text{Sn}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ han sido utilizados en la fabricación de poliésteres lineales de alto peso molecular, como polietilentereftalato, a 551 K y presión reducida (201).

Srivastava *et al.* (202) han informado que el $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ es mejor catalizador que $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ para la hidrólisis del clorobenceno a fenol (a $T=823$ K), debido a que el Mg^{2+} es más pequeño que Ca^{2+} .

Los fosfatos de magnesio y calcio, junto a un compuesto de un metal de transición (Cu, Ce, Th, V, Cr, Fe o Ni) en pequeña proporción, impregnados sobre sílice se han usado en la síntesis de ésteres insaturados, a partir de α ó β -alcoxi o ariloxi ésteres de un ácido monocarboxílico (203). Así, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ se transforma en acrilato de metilo con una selectividad del 94.2 % y una conversión de 87.0 %, a 623 K.

Los fosfatos de magnesio y calcio se han utilizado en la deshidratación de acoholes cíclicos, como el 1-ciclohexen-3-ol y α -tetralol a 1,3-ciclohexadieno y 1,2-dihidronaftaleno, respectivamente, a 523-573 K (204). La primera de estas reacciones también se ha llevado a cabo sobre MgHPO_4 (205).

Las propiedades catalíticas en la reacción "test" de isomerización del óxido de propileno sobre varios fosfatos han sido estudiadas por Imanaka *et al.* (32). El fosfato de magnesio produce, principalmente, propionaldehído y alcohol alílico, lo que indica la presencia de centros ácidos y de centros bifuncionales ácido-básicos, respectivamente. En la tabla II.1 se dan las propiedades ácido-básicas de los catalizadores y en la II.2 la distribución de productos.

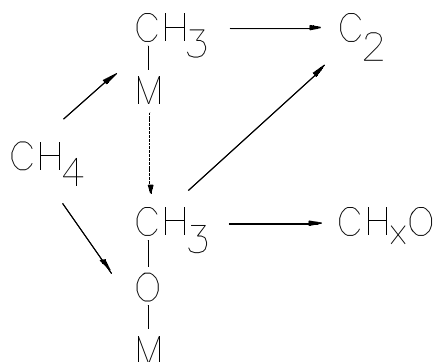
En el estudio de los espectros electrónicos de bases adsorbidas sobre fosfatos metálicos del grupo 2A de la tabla periódica se ha encontrado que la acidez de la superficie del sólido decrece conforme el número atómico del metal aumenta (131). Así, la acidez de estos fosfatos disminuye en el orden siguiente: magnesio, calcio, estroncio y bario. El fosfato de hierro tiene una acidez superficial similar a la del fosfato de magnesio.

Por otro lado, Ivanov *et al.* (182) han llevado a cabo la condensación de acetaldehído, con bajo rendimiento, pasando la alimentación en fase vapor sobre fosfatos de magnesio, zinc, estroncio, cadmio o bario.

Recientemente, Sokolovskii *et al.* (206) han llevado a cabo transformaciones oxidativas de metano sobre fosfatos de magnesio de diferente composición (diferente % molar de P_2O_5 y MgO). La transformación oxidativa de metano puede tener lugar a través de dos rutas: i) deshidrogenación oxidativa con la producción de dímeros y productos C_{2+} ; y ii) oxidación selectiva a productos oxigenados. La deshidrodimerización se produce, predominantemente, en catalizadores básicos (207-210). Se ha sugerido (209,210) que la activación heterolítica del metano tiene lugar sobre centros básicos durante la reacción. En general, la oxidación selectiva del metano ocurre en catalizadores de tipo ácido (211). Se observa una relación entre las propiedades ácidas de los catalizadores y la velocidad de formación del formaldehído (211). Sokolovskii *et al.* han medido la acidez de los sólidos mediante adsorción de butilamina, encontrado que la acidez se incrementa con el contenido en fósforo del catalizador. Mediante estudios IR de piridina adsorbida han determinado que los sólidos presentan centros ácidos de Lewis. Se produce un descenso gradual en la velocidad de dimerización del metano y un aumento en la velocidad de formación del formaldehído, a 923 K, a medida que se incrementa el contenido en fósforo de los catalizadores y, por consiguiente, su acidez. El formaldehído aparece como producto de reacción en la muestra, con aproximadamente un 20 % de P_2O_5 , en la que ya detectan

una fase pirofosfato con un contenido sustancial en ortofosfato.

Estos autores deducen algunas conclusiones en relación a la naturaleza de los compuestos intermedios y la formación de dímeros y productos oxigenados, mediante experimentos de interacción de catalizadores básicos (MgO) y ácidos (sólido con 30 % de P_2O_5) con CH_3OH y $(CH_3)_4Si$. La adsorción de tetrametilsilano y alcohol metílico conduce a la formación de grupos metilo y metoxilo superficiales, respectivamente. Los experimentos realizados muestran que los grupos metilo superficiales, en ambos tipos de catalizadores, sólo conducen a la formación de productos de dimerización. Los grupos metoxilo pueden ser fuente de dimerización y de formación de productos oxigenados. En un catalizador básico se forman productos de dimerización, y en el ácido productos oxigenados, en general. Este hecho está obviamente conectado con la diferencia de propiedades de los grupos metoxilo en la superficie de estos catalizadores. En un centro ácido el enlace oxígeno-metal se rompe más fácilmente, lo cual, finalmente, conduce a productos oxigenados. Es probablemente más difícil romper el enlace metilo-oxígeno. Por esta razón, la formación de etano es evidente a mayores temperaturas (773-973 K). Por otro lado, en el grupo metoxilo coordinado en el ión metálico, que se encuentra cerca de un centro básico fuerte, el enlace metilo-oxígeno se rompe, probablemente, más fácilmente. Después, el radical metilo formado produce la reacción de dimerización. De acuerdo a estas ideas, proponen el siguiente esquema de transformación del metano sobre catalizadores básicos y ácidos:



En catalizadores básicos, la disociación primaria del metano conduce a la formación de un enlace del grupo metilo, cargado negativamente, con el ión metálico (210,212), pudiendo disociarse aquél formando un radical metilo o transformándose en un grupo metoxilo (213). El enlace CH_3-O en este grupo será, como consecuencia, relativamente débil, pudiendo ser asimismo la fuente de radicales metilo. En los catalizadores ácidos, la activación primaria del metano, probablemente, conduce a un resto metilo cargado positivamente (por ejemplo, un ión hidruro arrancado del metano en un centro de Lewis fuerte). El enlace formado durante la interacción de este residuo con el ión oxígeno puede ser lo suficientemente fuerte para esto y, por consiguiente,

el grupo metoxilo es la fuente de productos oxigenados. Estos resultados muestran que las propiedades ácidas del catalizador determinan la transformación producida en el metano.

II.14. OTROS FOSFATOS. TENDENCIAS ACTUALES: FOSFATOS MEZCLADOS, FOSFATOS MIXTOS, TAMICES MOLECULARES.

Los fosfatos comentados anteriormente, amorfos o cristalinos, son probablemente los más utilizados y clásicos dentro del campo de la catálisis. Sin embargo, junto a ellos se han aplicado otros en menor extensión. Así, por ejemplo se han aplicado fosfatos de cobalto, níquel, cobre, cerio y estaño en la oxidación de propileno (87), fosfatos de estroncio y bario en la condensación de acetaldehído (182), fosfatos de titanio, cobre, níquel y manganeso en la deshidratación de 2-propanol (124), todos ellos junto a otros de los ya citados. Matsuura y Kimura (214) han realizado la oxidación y amoxidación de propano a propileno y acrilonitrilo sobre fosfatos tetragonales del tipo $M^{5+}OPO_4$, isoestructurales con $\alpha\text{-VOPO}_4$, donde $M=V, Mo, Nb$ ó Ta . Soria *et al.* (215) han empleado fosfato de titanio como soporte de óxido de vanadio para la oxidación de tolueno, produciendo benzaldehído y óxidos de carbono, principalmente.

Hemos de destacar que los fosfatos de titanio, tanto en su forma de ortofosfato ($TiPO_4$) (216) como de pirofosfato (TiP_2O_7) y titanilpirofosfato [$(TiO_2)_2P_2O_7$] (217) están siendo sintetizados y caracterizados por diferentes técnicas. Soria *et al.* (218) han puesto de manifiesto la formación de distintos fosfatos de titanio, al tratar a la anatasa (TiO_2) con H_3PO_4 , a diferentes temperaturas.

Asímismo, los fosfatos de niobio han irrumpido en el campo de la Catálisis Heterogénea en los últimos años, obteniéndose, generalmente, por síntesis directa o por tratamiento del óxido de niobio con H_3PO_4 . En uno u otro caso han sido aplicados, como catalizadores, a procesos tales como deshidratación de alcoholes, alquilación de benceno, esterificaciones o síntesis de MTBE (metil tercbutil éter) (219,220).

En la búsqueda de nuevos fosfatos con propiedades de intercalación y de cambio iónico se han sintetizado y caracterizado fosfatos laminares de metales tetravalentes análogos al fosfato de zirconio. Así, se han obtenido $\alpha\text{-M(HPO}_4)_2\cdot H_2O$ en que $M=Ti, Zr, Ge, Sn$ y Pb (221,222). Probablemente todos estos fosfatos, al igual que las ha tenido el de zirconio tengan aplicaciones en catálisis en el futuro.

Pese a los avances realizados, en los últimos años, sobre la utilización de los ortofosfatos metálicos como catalizadores heterogéneos, el tema continua siendo de enorme interés apareciendo año a año, un número progresivamente creciente de trabajos que versan sobre el particular. Aparte de los ortofosfatos metálicos en sí, las investigaciones van dirigidas a una serie de nuevos compuestos: sistemas ortofosfato metálico-otro (u otros) compuestos diferentes a ortofosfato; modificación de los ortofosfatos por aditivos "dopantes" o modificadores; utilización de mezclas de fosfatos; soporte de fosfatos; síntesis de fosfatos mixtos, entendiendo por tales fosfatos con más de un metal o agrupamiento y, finalmente, síntesis de ortofosfatos y sistemas de

los que forman parte estos compuestos, como catalizadores con acción de tamiz molecular, conocidos con el nombre de catalizadores con "selectividad conformada" ("shape selectivity"), obtenidos, generalmente, con ayuda de un agente de "moldeo" o "plantilla" mediante síntesis hidrotermales.

El entrar a considerar todos estos campos alargarían, indefinidamente, esta introducción teórica. Únicamente haremos constar que nuestro Grupo de Investigación está abordando muchos de estos campos, como el de la obtención y aplicación en Catálisis Heterogénea de sistemas formados por dos ortofosfatos, como $\text{AlPO}_4\text{-CrPO}_4$ (223,224), la utilización de ortofosfatos con acción tamiz molecular, a procesos de Síntesis Orgánica (225), o el soporte de ortofosfatos de aluminio sobre polímeros (226). Sin embargo, sí conviene destacar la síntesis, caracterización y utilización de ortofosfatos mixtos, como catalizadores, que se viene llevando a cabo en los últimos años. A título de ejemplo citaremos, aparte de algunos ya comentados, con anterioridad, a los de vanadilo y níquel (227), calcio y cobalto (228), aluminio e hierro (143), titanio y bario (229). Asimismo existen fosfatos cristalinos de los que forman parte iones metálicos y ligandos orgánicos. Un ejemplo clásico lo tenemos en el 2-aminoetilfosfato complejo de magnesio, calcio y zinc (230).

Por otra parte, en algunos casos se ha descrito que la adición de algunos fosfatos como el de Cu^{2+} a sistemas metálicos soportados (como Pd-Cu) en los que interviene el metal correspondiente al ión del ortofosfato, incrementa la acción catalítica en procesos de oxidación, como la del benceno a fenol (231).

Finalmente, tenemos que comentar la síntesis y caracterización de los denominados monofosfatos de Mo(V) y Mo(VI). Estos materiales responden a la fórmula $\text{A}_2\text{O}(\text{MoO})_2(\text{PO}_4)_2$ o $\text{A}_2\text{O}(\text{MoO})_4(\text{PO}_4)_4$ donde $\text{A}=\text{K}, \text{Nb}, \text{Tl}$ en el primer caso y $\text{A}=\text{Rb}, \text{Tl}$ en el segundo (232,233), y presentan una estructura en forma de túneles más o menos interseccionados con la posibilidad de conseguir "valencias mezcladas" Mo(V)-Mo(VI) deslocalizadas sobre dos vértices de un octaedro.

Pero sin duda, la mayor aplicación actual y probablemente en el futuro, en conexión a lo mencionado anteriormente, está relacionada con los tamices moleculares basados en los fosfatos, y sistemas en los que intervienen fosfatos.

En 1982 tamices moleculares (sólidos porosos con poros del tamaño de las dimensiones moleculares, de 0.3-2.0 nm de diámetro) basados en aluminofosfatos cristalinos microporosos fueron descritos por Wilson *et al.* (234) de la Union Carbide. En 1986 se informó de la incorporación de trece elementos en la estructura de aluminofosfato: Li, Be, B, Mg, Si, Ti, Mn, Fe, Co, Zn, Ga, Ge y As (235). Estas nuevas generaciones de tamices moleculares designados como tamices moleculares basados en AlPO_4 comprenden varias docenas de estructuras y más de 200 composiciones (236). Estos sólidos incluyen varias nuevas estructuras, que han sido revisadas por Bennett *et al.* (237) en 1986, y cuyo número se incrementa año a año.

La nueva familia de aluminofosfatos ($\text{AlPO}_4\text{-n}$) incluye el primer material de poro muy

grande, denominado VPI-5 (238). La estructura de este sólido se presenta como un canal unidimensional de un anillo de 18 miembros con un diámetro de poro libre de 1.25 nm.

La composición de los aluminofosfatos expresada en término de la relación de óxidos es $xR \cdot Al_2O_3 \cdot 1.0 \pm 0.2P_2O_5 \cdot yH_2O$, donde R es una amina o sal de amonio cuaternario, denominada "template" o plantilla. Según la naturaleza de R se pueden obtener diferentes estructuras de poro: cilíndricas, elipsoidales, etc.. El sólido debe calcinarse, entre 673 y 873 K, para eliminar R y el agua y dar lugar así al tamiz molecular. La estructura de estos sólidos es neutra por lo que no exhiben capacidad de intercambio iónico.

Un tipo importante de estos materiales son los silicoaluminofosfatos (SAPO). Su composición anhidra es $0-0.3R(Si_xAl_yP_z)O_2$, donde x, y, z son las fracciones molares de los elementos respectivos en la estructura. Dependiendo de las condiciones de síntesis y el tipo de estructura, x suele variar entre 0.04 y 0.20 (239,240). La introducción de silicio en los centros hipotéticos del fósforo da lugar a estructuras cargadas negativamente y que poseen la propiedad de intercambiar cationes, así como características ácidas entre débiles y medias. Recientemente se han realizado investigaciones de estos materiales en el Departamento de Química Orgánica de la Universidad de Córdoba (241).

La familia de los aluminofosfatos metálicos (MeAPO) posee una estructura cuya composición contiene un metal, aluminio y fósforo. Las especies metálicas (Me) incluyen las formas divalentes de Co, Fe, Mg, Mn y Zn, y trivalente de Fe. Poseen un amplio intervalo de composiciones dentro de la fórmula general $0-0.3R(Me_xAl_yP_z)O_2$, donde x, fracción molar de Me, varía normalmente entre 0.01 y 0.25. Se ha informado de varias decenas de estructuras de estos materiales (236). Estos compuestos representan la primera incorporación de elementos divalentes en estructuras microporosas. Sus propiedades ácidas varían de débiles a fuertes. Pueden considerarse como hipotéticas estructuras $AlPO_4$ que han sufrido sustitución. En los MeAPO el metal parece sustituir, exclusivamente, al aluminio resultando la estructura neutra (Me^{3+}) o con carga negativa (Me^{2+}). Al igual que los SAPO, la estructura cargada negativamente de los MeAPO posee propiedades de intercambio iónico y centros ácidos de Brønsted.

Entre este tipo de materiales cabe destacar la investigación de los últimos años sobre aluminofosfatos de magnesio, en concreto el MAPO-36 (242,243). Este sólido presenta una actividad muy alta en comparación a SAPO-5, AlPO-5 y MAPO-5 en la conversión de etanol, n-hexano, ciclohexano e isooctano, e incluso superior al silicoaluminofosfato ZSM-5 en la desproporción de tolueno y o-xileno (244). El AlPO-5 ha sido sustituido por Mg (245), Mn (245), Mg y V (246), Fe (247) y Cr (248,249), entre otros. Chen y Thomas han descrito los MAPO-16 (M=Mg, Zn, Co) y aplicado en la conversión de metanol a olefinas ligeras (250).

La diversidad estructural y composicional se extiende con la familia de los MeAPSO (251), que poseen un metal (Me), Al, P y Si y con las familias de los ElAPO y ElAPSO, en que los elementos Li, Be, B, Ga, Ge, As y Ti se han incorporado adicionalmente en la estructura de $AlPO_4$. La acidez y actividad catalítica en la deshidratación de metanol sobre MeAPSO-44

(Me=Co, Mn, Cr, Zn, Mg) y varios SAPO y AlPO ha sido estudiada por Hočevár *et al.* (252).

En la búsqueda de nuevas estructuras microporosas cristalinas han aparecido materiales como berilofosfatos (253,254), galofosfatos (237,255-257), fosfatos de aluminio laminares (258) o fosfatos de sodio y zinc laminares (259).

A la vista de la gran diversidad de materiales relacionados, algunos especialistas, como Kaučič (260), en 1994, realizan un estudio sobre tamices moleculares constituidos por zeolitas y aluminofosfatos. Así, este autor indica, comparando a las zeolitas con los AlPO:

- a) Que el AlPO_4 y Si_2O_4 tienen el mismo número de electrones.
- b) Que los átomos de Al y los de P están, fundamentalmente, coordinados tetraédricamente con átomos de O.
- c) Que los radios iónicos medios de Al^{3+} y el P^{5+} son muy parecidos al radio iónico de Si^{4+} .

Tomando como base el tamiz molecular formado por AlPO_4 , este material contiene Al y P en centros T de la red. Al ir incorporando a esta red otros elementos aparecen los diferentes "acrónimos", que hemos visto con anterioridad: SAPO: Si, Al, P; MeAPO: Al, P, Me (Co, Cr, Fe, Mg, Mn, Zn); MeAPSO: Al, P, Si, Me; ElAPO: Al, P, El (As, B, Be, Ga, Ge, Li, Ti); ElAPSO: Al, P, Si, El.

Todas las estructuras, perfectamente caracterizadas por diferentes técnicas físicas, pueden ser referidas a una red de AlPO_4 con centros alterados constituidos por Al y P. Como ya se ha dicho, en los SAPO el Si reemplaza sólo a parte de los centros de P, o centros de P y Al, simultáneamente. Los elementos di y trivalentes sustituyen, casi invariablemente, a los Al de la red.

Se ha observado una gran variedad de tipos estructurales dentro de la composición de una familia. La mayoría de estas estructuras han podido ser caracterizadas. Cada tipo estructural ha sido designado con un número, utilizándose este número a pesar de que el material posea diferente composición química (por ejemplo, AlPO_4 -5 y SAPO-5 tienen distintas composiciones químicas pero el mismo tipo de estructuras). En 1994 aparecían descritos 27 tipos estructurales, siendo el más numeroso el de poro pequeño (14 estructuras con anillos de 8 eslabones y dos con anillos de 6 eslabones), 3 estructuras de poro mediano (anillos de 10 eslabones), 7 con poros grandes (12 eslabones en el anillo) y 1 estructura con poros muy grandes (VPI, con anillos de 18 eslabones), aunque este número y el tamaño de poro está siendo objeto de continua evolución en el tiempo.

En lo que se refiere a estos agentes de "moldeo" o "plantilla", en 1994, se habían utilizado unos 100. Algunas estructuras tipo, como la de AlPO_4 -5 pueden ser obtenidos utilizando 23 diferentes agentes de moldeo.

Muy recientemente (261) se ha descrito el hecho de que la utilización de microondas incrementa el tamaño de los canales del AlPO_4 -5, sin modificar su tipo de estructura, lo cual abre posibilidades insospechadas en el campo de todas las familias de todos los tamices moleculares no zeolíticos que hemos comentado anteriormente.

Por otra parte, cada vez se están encontrando mayores relaciones entre las estructuras e interconversión entre ellas, en este tipo de tamices moleculares no zeolíticos, de tal forma que ya se habla de estructuras tipo y relacionadas, con la consiguiente modelización de las mismas (262-264).

Con esto sólo se ha dado un ligero repaso de las posibilidades que ofrecen los tamices moleculares basados en los fosfatos cristalinos. La bibliografía en este área es abundantísima, copando una gran parte de las publicaciones de Catálisis y Química Inorgánica. Existe gran cantidad de monografías en sus diferentes aspectos (síntesis, caracterización y aplicaciones catalíticas), congresos y revistas monotemáticas dedicadas a estos materiales (260,265-268).

Como puede apreciarse de todo lo expuesto, la aplicación de los fosfatos en Catálisis ha sido y continuará siendo de gran importancia. La búsqueda de nuevas estructuras y sus aplicaciones constituyen un área de futuro en el campo de la catálisis.

II.15. BIBLIOGRAFIA

1. Moffat, J. B. en "Topics in Phosphorus Chemistry" (M. Grayson y E. J. Griffith, Eds.), Vol. 10, p. 285. John Wiley & Sons, New York, 1980.
2. Corbridge, D. E. C., "The Structural Chemistry of Phosphorus". Elsevier, Amsterdam, 1974.
3. Moffat, J. B., "Phosphates as Catalysts", *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **18**, 199 (1978).
4. Itoh, H., Ph. D. Thesis, Hokkaido University, 1986.
5. Kearby, K., Proc. 2nd Int. Catal. Congr. (1960), p. 2567. Technip, París, 1961.
6. Alberola, A., y Marinas, J. M., *An. R. Soc. Esp., B* **65**, 1001 (1969).
7. Tada, A., Yoshida, M., e Hirai, M., *Nippon Kagaku Kaishi* 1379 (1973).
8. Alberola, A., y Marinas, J. M., *An. R. Soc. Esp.* **65**, 1007 (1969); **66**, 585 (1970); **67**, 631 (1971); **67**, 871 (1971).
9. Marinas, J. M., Tesis Doctoral, "El fosfato de aluminio como catalizador de reacciones de craqueo", serie A nº 141. Madrid, 1971.
10. Aramendía, M. A., Campelo, J. M., Esteban, S., Jiménez, C., Marinas, J. M., y Sinisterra, J. V., *Rev. Inst. Mex. Petrol. Vol. XII*, 61 (1980).
11. Campelo, J. M., García, A., Gutiérrez, J. M., Luna, D., y Marinas, J. M., *J. Colloid and Interf. Sci.* **95**, 544 (1983).
12. Campelo, J. M., García, A., Gutiérrez, J. M., Luna, D., y Marinas, J. M., *J. Colloid and Interf. Sci.* **102**, 107 (1984).
13. Bautista, F. M., Campelo, J. M., García, A., Luna, D., Marinas, J. M., Romero, A. A., Navío, J. A., y Macías, M., *J. Catal.* **145**, 107 (1994).
14. Bautista, F. M., Campelo, J. M., García, A., Luna, D., Marinas, J. M., y Romero, A. A., *Appl. Catal. A* **104**, 109 (1993).
15. Bautista, F. M., Campelo, J. M., García, A., Luna, D., Marinas, J. M., Romero, A. A., Navío, J. A., y Macías, M., *J. Catal.* **145**, 107 (1994).
16. Peri, J. B., *Disc. Faraday Soc.* **52**, 55 (1971).
17. Itoh, H., Tada, A., Hattori, H., y Tanabe, K., *J. Catal.* **115**, 244 (1989).
18. Campelo, J. M., Marinas, J. M., Mendioroz, S., y Pajares, J. A., *J. Catal.* **101**, 484 (1986).
19. Tagawa, T., Iwayama, K., Ishida, Y., Hattori, T., y Murakami, Y., *J. Catal.* **79**, 47 (1983).
20. Petrakis, D. E., Hudson, M. J., Soloukos, A. T., Ponanis, P. J., y Bakas, T. B., *Colloids Surf.* **90**, 191 (1994).
21. Kagawa, M., Okomori, M., Suzuki, M., Syono, Y., Yanada, A., y Watanabe, T., *J. Mater. Sci. Lett.* **8**, 1163 (1989).
22. Shen, Y.-F., Ko, A.-N., y Grange, P., *Appl. Catal.* **67**, 93 (1990).
23. López-Cordero, R., Gil-Llambias, F. J., Palacios, J. M., Fierro, J. L. G., y López-Agudo, A., *Appl. Catal.* **56**, 197 (1989).

24. Moffat, J. B., Vetrivel, R., y Wiswanathan, B., *J. Mol. Catal.* **30**, 171 (1985).
25. Alkhazov, T. G., Bartanov, A. A., y Kendromartono, *Kinet. Katal.* **17**, 1246 (1976).
26. Bautista, F. M., Campelo, J. M., García, A., Luna, D., y Marinas, J. M., *J. Catal.* **107**, 181 (1987).
27. Bautista, F. M., Campelo, J. M., García, A., Luna, D., y Marinas, J. M., *J. Catal.* **116**, 338 (1989).
28. Bautista, F. M., Campelo, J. M., García, A., Luna, D., y Marinas, J. M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **62**, 3670 (1989).
29. Bautista, F. M., Campelo, J. M., García, A., Luna, D., y Marinas, J. M., *React. Kinet. Catal. Lett.* **41**, 295 (1990).
30. Sakai, Y., y Hattori, H., *J. Catal.* **42**, 37 (1976).
31. Ozaki, A., y Kimura, K., *J. Catal.* **3**, 395 (1964).
32. Imanaka, T., Okamoto, Y., y Teranishi, S., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **45**, 1353 (1972).
33. Sheffer, H. E., Perry, R. L., Thimineur, R. J., Adams, B. T., Simonian, J. L., Zutty, N. L., y Clendenning, R. A., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **10**, 362 (1971).
34. Nozaki, F., y Kimura, I., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **50**, 614 (1977).
35. Tanaka, K., "Shokubai Kogaku Koza", Vol. 10, p. 752. Catalysis Society of Japan, Chijin Shokan, Tokyo (1967).
36. Sinisterra, J. V., Jiménez, C., Borau, V., y Marinas, J. M., en "V Simposio Iberoamericano de Catálisis", p. 359. Lisboa, 1979.
37. Campelo, J. M., García, A., Gutiérrez, J. M., Luna, D., y Marinas, J. M., *J. Canad. Chem.* **62**, 455 (1984).
38. Campelo, J. M., García, A., Luna, D., Marinas, J. M., y Moreno, M. S., *Bull. Chem. Soc. Fr.*, 283 (1988).
39. Jiménez, C., Tesis Doctoral, "El sistema $\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$ como catalizador de craqueo de fracciones petrolíferas", Madrid, 1977.
40. Campelo, J. M., Tesis Doctoral, "Deshidratación de alcoholes en fase gaseosa, catalizada por sistemas ortofosfato de aluminio-alúmina", Madrid, 1977.
41. Cabello, J. A., Campelo, J. M., García, A., Luna, D., y Marinas, J. M., *J. Org. Chem.* **49**, 5195 (1984).
42. Blanco, A., Campelo, J. M., García, A., Luna, D., Marinas, J. M., y Romero, A. A., *J. Catal.* **137**, 51 (1992).
43. Bautista, F. M., Blanco, A., Campelo, J. M., García, A., Luna, D., Marinas, J. M., y Romero, A. A., *Catal. Lett.* **26**, 159 (1994).
44. Freidlin, L. K., Sharf, V. Z., German, E. N., Vorob'eva, N. K., y Shcherbakova, S. I., *IV. AAD NUK SSSR, Chem. Ser.* **9**, 2130 (1970).
45. Bautista, F. M., Campelo, J. M., García, A., Luna, D., Marinas, J. M., y J. M., Quirós, R. A., en "New Development in Selective Oxidation II" (V. Cortés y S. Vic, Eds.), Vol. 82,

- p. 759. Elsevier, Amsterdam, 1994.
46. Bautista, F. M., Tesis Doctoral, Córdoba, 1987.
 47. McDaniel, M. P., y Johnson, M. M., *J. Catal.* **101**, 446 (1986).
 48. Climent, M. S., Marinas, J. M., y Sinisterra, J. V., *Tetrahedron* **43**, 3303 (1987).
 49. Climent, M. S., Marinas, J. M., y Sinisterra, J. V., *React. Kinet. Catal. Lett.* **32**, 177 (1986).
 50. Aramendía, M. A., Borau, V., Jiménez, C., y Marinas, J. M., *Rev. Roumaine de Chimie* **33**, 17 (1988).
 51. Aramendía, M. A., Jiménez, C., Borau, V., y Marinas, J. M., *Acta Cient. Venezolana* **34**, 315 (1983).
 52. Aramendía, M. A., Borau, V., Jiménez, C., Marinas, J. M., y Roderio, F., *Gazz. Chim. Ital.* **117**, 39 (1987).
 53. Aramendía, M. A., Borau, V., Jiménez, C., Marinas, J. M., y Roderio, F., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **60**, 3415 (1987).
 54. Aramendía, M. A., Borau, V., Gómez, M. C., Jiménez, C., y Marinas, J. M., *Appl. Catal.* **8**, 177 (1983).
 55. Aramendía, M. A., Borau, V., Jiménez, C., y Marinas, J. M., *Gazz. Chim. Ital.* **114**, 451 (1984).
 56. Campelo, J. M., García, A., Luna, D., y Marinas, J. M., *J. Catal.* **113**, 172 (1988).
 57. Bautista, F. M., Campelo, J. M., García, A., Guardado, R., Luna, D., y Marinas, J. M., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 493 (1989).
 58. Campelo, J. M., Guardado, R., Luna, D., Marinas, J. M., Morales, J., y Tirado, J. L., *J. Mol. Catal.* **85**, 305 (1993).
 59. Andersson, S. L., *Appl. Catal. A* **112**, 187 (1994).
 60. Andersson, S. L., *Appl. Catal. A* **112**, 209 (1994).
 61. Cherbuliez, E., Leber, J. P., y Ulrich, A. M., *Helv. Chim. Acta* **36**, 910 (1953).
 62. Moffat, J. B., y Goltz, H. L., *Can. J. Chem.* **43**, 1680 (1965).
 63. Gerrard, W., y Griffey, P. F., *Chem. Ind. (London)* 55 (1959).
 64. Goltz, H. L., y Moffat, J. B., *J. Catal.* **22**, 85 (1971).
 65. Moffat, J. B., y Neeleman, J. F., *J. Catal.* **31**, 274 (1973).
 66. Tartarelli, R., Giorgini, M., Lucchesi, A., Stoppato, G., y Morelli, F., *J. Catal.* **17**, 41 (1970).
 67. Freidlin, L. K., Sharf, V. Z., y Tukhtamuradov, Z. T., *Kinet. Katal.* **5**, 347 (1964).
 68. Moffat, J. B., y Chao, E., *J. Catal.* **46**, 151 (1977).
 69. Miyata, H., y Moffat, J. B., *J. Chem. Soc. Trans. Faraday I* **77**, 2493 (1981).
 70. Miyata, H., y Moffat, J. B., *J. Catal.* **62**, 357 (1980).
 71. Tada, A., Suzuka, H., y Imizu, Y., *Chem. Lett.*, 423 (1987).
 72. Zil'berman, E. N., Teplyakov, N. M., y Kulikova, A. E., *Zh. Obshch. Khim.* **34**, 2713 (1964).

73. Giorgini, M., Marconi, P. F., Monzani, G., Simula, R., y Tartarelli, R., *J. Catal.* **24**, 521 (1972).
74. Giorgini, M., Bartolozzi, M., Morelli, F., y Di Manno, A., *Ann. Chim. (Rome)* **65**, 29 (1975).
75. Giorgini, M., Lucchesi, A., Morelli, F., Stoppato, G., y Tartarelli, R., *Ann. Chim.* **58**, 1470 (1968).
76. Lucchesi, A., Giorgini, M., Morelli, F., Stoppato, G., y Tartarelli, R., *Chim. Ind. (Milan)* **50**, 1005 (1968).
77. Mitichenko, M. G., Shenavi, H. M. A., y Kubasov, A. A., *Zh. Prikl. Khim.* **45**, 455 (1972).
78. Keary, C., y Moffat, J. B., *J. Colloid Interf. Sci.* **154**, 8 (1992).
79. Sanders, T., y Moffat, J. B., *J. Colloid Interf. Sci.* **120**, 451 (1987).
80. Aramendía, M. A., Borau, V., Jiménez, C., Marinas, J. M., y Rodero, F., *Coll. Surf.* **12**, 227 (1984).
81. Morey, J., Marinas, J. M., y Sinisterra, J. V., *React. Kinet. Catal. Lett.* **22**, 175 (1985).
82. Morey, J., Marinas, J. M., y Sinisterra, J. V., *Afinidad* **42**, 595 (1985).
83. Bett, J. A. S., Christner, L. G., y Hall, W. K., *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5535 (1967).
84. Kibby, C. L., y Hall, W. K., en "Biosurfaces" (M. L. Hair, Ed.), Vol. 2, Ch. 15. Dekker, New York, 1972.
85. Reichle, W. T., *J. Catal.* **17**, 297 (1970).
86. Prahl, W. H., y Lederman, S. J., U. S. Patent 3,213,146 (1965).
87. Sakamoto, T., Egashira, M., y Seiyama, T., *J. Catal.* **16**, 407 (1970).
88. Tada, A., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **48**, 1391 (1975).
89. Fukuda, Y., Tanabe, K., y Okazaki, S., *Nippon Kagaku Zasshi* 513 (1972).
90. Wong, A. T.-C., y Czermuszkc, J. T., *Coll. Surf.* **78**, 245 (1993).
91. Itatami, K., Nishioka, T., Seike, S., Scott, F., Kishioka, A., y Kinoshita, M., *Amer. Ceram. Soc.* **77**, 245 (1994).
92. "Calcium Phosphate and Hydroxyapatite Ceramics" (T. Tamamuro, L. L. Hench y J. Wilson, Eds.). CRC Press, Boca Ratón (USA), 1990.
93. Alberti, G., y Constantino, U., en "Intercalation Chemistry" (M. S. Whittingham y A. J. Jacobson, Eds.), p. 147. Academic Press, New York, 1982.
94. Segawa, K., *Materials Chem. Phys.* **17**, 181 (1987).
95. Watanabe, Y., Matumura, Y., Izumi, Y., y Mizutani, Y., *J. Catal.* **40**, 76 (1975).
96. Clearfield, A., y Stynes, J. A., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **26**, 117 (1964).
97. Hattori, T., Ishiguro, A., y Murakami, Y., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **40**, 1107 (1978).
98. Clearfield, A., y Thakur, D. S., *J. Catal.* **65**, 185 (1980).
99. Thakur, D. S., y Clearfield, A., *J. Catal.* **69**, 230 (1981).
100. Segawa, K., Kurusu, Y., Nakajuma, Y., y Kinoshita, M., *J. Catal.* **94**, 491 (1985).
101. Kalman, T. J., Dudukovic, M., y Clearfield, A., *Proc. Int. Symp. Chem. React. Eng. Adv.*

- Chem. 3rd Ser.* **133**, 65 (1974).
102. Clearfield, A., y Park, S. P., *J. Catal.* **51**, 431 (1978).
 103. Kagiya, T., Shimizu, T., Sano, T., Matta, M., y Fukui, K., *Koyoto Daigaku Nippon Kagaku Seni Kenkyusho Keonshu* **20**, 19 (1963).
 104. Sharf, V. E., Nekrasov, A. S., Nemkova, L. P., y Freidlin, L. Kh., *Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 46 (1967).
 105. Wan, B.-Z., Anthony, R. G., Peng, G. Z., y Clearfield, A., *J. Catal.* **101**, 19 (1986).
 106. La Ginestra, A., Patrono, P., Berardelli, M. L., Galli, P., Ferragina, C., y Massucci, M. A., *J. Catal.* **103**, 346 (1987).
 107. Vogel, R. F., Marcelin, G., y Kehl, W. L., *Appl. Catal.* **19**, 109 (1985).
 108. Cheung, H.-C., y Clearfield, A., *J. Catal.* **98**, 335 (1986).
 109. Depero, L. E., Zocchi, M., La Ginestra, A., y Massucci, M. A., *Structural Chem.* **4**, 317 (1993).
 110. Depero, L. E., Zocchi, M., Parmigiani, F., La Ginestra, A., y Massucci, M. A., *Structural Chem.* **5**, 15 (1994).
 111. Parmigiani, F., y Depero, L. E., *Structural Chem.* **5**, 117 (1994).
 112. Ortiz-Avila, C. Y., y Clearfield, A., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1617 (1989).
 113. Rosenthal, G. L., Caruso, J., y Stone, S. G., *Polyhedron* **13**, 1311 (1994).
 114. Nomura, K., Ikeda, S., Masuda, H., y Einaga, H., *Chem. Lett.*, 893 (1993).
 115. Seiyama, T., Egashira, M., Sakamoto, T., y Aso, I., *J. Catal.* **24**, 76 (1972).
 116. Sampson, R. J., y Shooter, D., "Oxidation and Combustion Reviews", Vol. 1, p. 233. Elsevier, Amsterdam, 1965.
 117. Tascon, J. M. D., Grange, P., y Delmon, B., *J. Catal.* **97**, 287 (1986).
 118. Tascon, J. M. D., Bertrand, P., Genet, M., y Delmon, B., *J. Catal.* **97**, 300 (1986).
 119. Tascon, J. M. D., Mestdagh, M. M., y Delmon, B., *J. Catal.* **97**, 312 (1986).
 120. Nozaki, F., y Ohta, H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **47**, 1307 (1974).
 121. Nozaki, F., y Iimori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **49**, 567 (1976).
 122. Ness, A. T., Smith, R. E., y Evans, R. L., *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 4685 (1952).
 123. Giorgini, M., Davini, P., Marconi, P. F., Falleni, R., y Tartarelli, R., *Ann. Chim. (Rome)* **62**, 624 (1972).
 124. Tada, A., Yamamoto, Y., Ito, M., y Suzuki, S., *J. Chem. Soc. Jpn., Ind. Chem. Sect.* **73**, 1886 (1970).
 125. Urbano, M. R., Tesis Doctoral, Córdoba, Octubre, 1994.
 126. Bautista, F.M., Campelo, J. M., García, A., Luna, D., Marinas, J. M., y Urbano, M. R., *React. Kinet. Catal. Lett.* **49**, 173 (1993).
 127. Bautista, F.M., Campelo, J. M., García, A., Luna, D., Marinas, J. M., y Urbano, M. R., *J. Mater. Chem.* **3**, 975 (1993).
 128. Ibid., *J. Mater. Chem.* **43**, 311 (1994).

129. Goemine, G., De Laet, J., Terryn, H., y Vereecken, J., *Surf. Interf. Anal.* **22**, 445 (1994).
130. Chen, Y.-W., y Li, C., *Catal. Lett.*, 447 (1992).
131. Karakchiev, L. G., Shinkarenko, V. G., Pankshtis, E. A., Sheludyakova, L. A., y Bakaev, A. Y., *Kinet. Katal.* **16**, 1602 (1975).
132. Millet, J. M., Vedrine, J. C., y Hecquet, G., *Stud. Surf. Sci. Catal.* **55**, 833 (1990).
133. Vedrine, J. C., Millet, J. M. M., y Volta, J. C., *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **87**, 207 (1989).
134. Barbaux, Y., Dekiouk, M., Le Maguer, D., Gengembre, L., Huchette, D., y Grimblot, J., *Appl. Catal.* **90**, 51 (1992).
135. Dekiouk, M., Boisdron, N., Pietrzyk, S., Barbaux, Y., y Grimblot, J., *Appl. Catal.* **90**, 61 (1992).
136. Ernst, V., Barbaux, Y., y Courtine, P., *Catal. Today* **1**, 167 (1987).
137. Ai, M., Muneyama, E., Kunishige, A., y Ohdan, K., *J. Catal.* **144**, 632 (1993).
138. Ai, M., Muneyama, E., Kunishige, A., y Ohdan, K., *Catal. Lett.* **24**, 355 (1994).
139. Muneyama, E., Kunishige, A., Ohdan, K., y Ai, M., *Appl. Catal.* **116**, 165 (1994).
140. Ai, M., Muneyama, E., Kunishige, A., y Ohdam, K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **67**, 551 (1994).
141. Wang, Y., y Otsuka, K., *Chem. Lett.*, 1893 (1994).
142. Klissurski, D., Rives, V., Abadzhieva, N., Pesheva, T., Pamonis, P., Soloukos, T., y Petrakis, D., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1606 (1993).
143. Gadgil, M. M., y Kulshreshtha, S. K., *J. Solid State Chem.* **113**, 15 (1994).
144. Chen, Y.-W., Wang, P.-J., y Wang, W.-J., *Catal. Lett.* **6**, 187 (1990).
145. Durand, B., Lenzi, M., y Bouille, A., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 442 (1972).
146. Ai, M., *J. Catal.* **98**, 401 (1986).
147. Akimoto, M., Tsuchida, Y., Sato, K., y Echigoya, E., *J. Catal.* **72**, 83 (1981).
148. Otake, M., y Onoda, T., *J. Catal.* **38**, 494 (1975).
149. Ai, M., *J. Catal.* **54**, 223 (1978).
150. Ai, M., "Proceedings, 9th Iberoamerican Symposium on Catalysis", Vol. II, p. 836. Lisboa, 1984.
151. Ai, M., *Shokubai (Catalyst)* **27**, 428 (1985).
152. Van Geem, P. C., y Nobel, A. P. P., *Catal. Today* **1**, 5 (1987).
153. Szakács, S., Wolf, H., Mink, G., Bertóti, I., Wüstneck, N., Lücke, B., y Seeboth, H., *Catal. Today* **1**, 27 (1987).
154. Bergeret, G., David, M., Broyer, J. P., y Volta, J. C., *Catal. Today* **1**, 37 (1987).
155. Hodnett, B. K., *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **27**, 373 (1985).
156. Contractor, R. M., Bergna, H. E., Horowitz, H. S., Blackstone, C. M., Malone, B., Torardi, C. C., Griffiths, B., Chowdhry, U., y Sleight, A. W., *Catal. Today* **1**, 49 (1987).
157. Bordes, E., *Catal. Today* **1**, 499 (1987).
158. Hodnett, B. K., *Catal. Today* **1**, 527 (1987).

159. Varios autores, *en* "New Developments in Selective Oxidation" (G. Centi y F. Trifiro, Eds.), Vol. 55, p. 537-642. Elsevier, Amsterdam, 1990.
160. Varios autores, *en* "New Developments in Selective Oxidation II" (V. Cortés y S. Vic, Eds.), Vol. 82, p. 167-280. Elsevier, Amsterdam, 1994.
161. Varios autores, *en* "Vanadyl Pyrophosphate Catalysts" (G. Centi, Ed.), *Catal. Today* **16** (1993).
162. Centi, G., Burattini, M., y Trifiro', F., *Appl. Catal.* **32**, 353 (1987).
163. Bird, R., Kemball, C., y Leach, H. T., *J. Catal.* **107**, 424 (1987).
164. Puttock, S. J., y Rochester, C. H., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **82** (1986).
165. Ai, M., *J. Catal.* **106**, 273 (1987).
166. Ai, M., *Appl. Catal.* **36**, 221 (1988).
167. Lii, K. H., y Lee, C. S., *Inorg. Chem.* **29**, 3298 (1990).
168. Datta, A., Saple, A. S., y Kelkar, R. Y., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 645 (1991).
169. Miquel, P. F., y Katz, J. L., *J. Mater. Res.* **9**, 746 (1994).
170. Zhang-Li, Y., Fovissier, M., Sneed, R. P., Vedrine, C., y Volta, J. C., *J. Catal.* **145**, 256 (1994).
171. Zhang-Li, Y., Fovissier, M., Vedrine, C., y Volta, J. C., *J. Catal.* **145**, 267 (1994).
172. Sananes, M. T., Tuel, A., y Volta, J. C., *J. Catal.* **145**, 251 (1994).
173. Agaskar, P. A., De Caul, L., y Grasselli, R. K., *Catal. Lett.*, 339 (1994).
174. Satsuma, A., Tanaka, Y., Hattori, A., Hattori, T., y Murakami, Y., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1073 (1994).
175. Coudurier, M., Mathieu, M.-V., Prettre, M., Imelik, B., y Degeorges, M. E., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1821 (1968).
176. Danciu, E., y Strajal, S., *Can. J. Chem. Eng.* **67**, 137 (1981).
177. Scholte, H. B., Eur. Patent 182, 446 (1985).
178. Delgado, A. M., y Sinisterra, *React. Kinet. Catal. Lett.* **47**, 293 (1992).
179. Scheidt, F. M., *J. Catal.* **3**, 372 (1964).
180. Take, J., Kikuchi, N., y Yoneda, Y., *J. Catal.* **21**, 164 (1971).
181. Van Wazer, J. R., "Phosphorus and its Compounds". Interscience Publishers, New York, London, 1958.
182. Ivanov, V., Smirnova, V. K., Kleptsova, A. P., Barabash, V. I., Trarevskii, N. E., Emelin, Y. D., Shirokov, N. A., y Zavalei, V. M., *Chem. Abstr.*, **56**, 9465d (1962).
183. Tada, A., Yamamoto, Y., Itoh, M., y Suzuki, A., *Kogyo Kagaku Zasshi* **73**, 1069 (1970).
184. Sodesawa, T., Kimura, I., y Nozaki, F., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **52**, 2431 (1979).
185. Gunter, G. C., Miller, D. J., y Jackson, J. E., *J. Catal.* **148**, 252 (1994).
186. Bamberger, C. E., Begum, G. M., Cavin, O. B., *J. Solid State Chem.* **73**, 317 (1988).
187. Xu, Y., Feng, S., y Pang, W., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1428 (1993).
188. Harrison, W. T. A., Gier, T. E., y Stucky, G. D., *Zeolites* **13**, 242 (1993).

189. Blasse, G., Dirksen, G. J., y Brixner, L. H., *Mat. Res. Bull.* **20**, 989 (1985).
190. Blasse, G., y Brixner, L. H., *Mat. Res. Bull.* **24**, 1099 (1989).
191. Tada, A., Itoh, H., Kawasaki, Y., y Nara, J., *Chem. Lett.*, 517 (1975).
192. Eisenberg, H., Allan, B. W., y Roseman, R., U.S. Patent 2,570,532 (1951).
193. Feldmann, P., U.S. Patent 2,820,690 (1958).
194. Chemische Fabrik Budenheim Rudolf A. Oetker K.-G., Belg. Patent 664,081 (1965).
195. Staffel, T., en "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry" (B. Elvers, S. Hawkins y G. Schulz, Eds.), Vol. A19, p. 497. VCH, 199
196. Monsanto, U.S. Patent 3,012,852 (1956).
197. Blockson Chem. Corp., U.S. Patent 2,468,448 (1946).
198. Waida, T., *J. Chem. Soc. Japan* **62**, 955 (1941); *Ibid.* 964; *Ibid.* 1073; Nagasawa, T., y Waida, T., *Ibid.* **63**, 1 (1942).
199. Schaad, R. E. (Universal Oil Products Co.), U.S. Patent 2,387,948 (1945).
200. Carbide & Carbon Chemicals Corp., Brit. Patent 595,757 (1947).
201. Farbwerke Hoechst Akt.-Ges., Brit. Patent 835,743 (1960).
202. Srivastava, R. K., Anjaneyulu, T. S. R., y Basu, A. N., *J. Sci. & Ind. Research (India)* **19A**, 136 (1960).
203. Enk, E., y Knoerr, F., U.S. Patent 3,022,338 (1962).
204. Emel'yanova, N. P., Vasil'eva, Z. N., y Taborisskaya, E. A., *Dokl. Akad. Nauk, Belorussk. SSR* **7**, 821 (1963).
205. Emel'yanova, N. P., Taborisskaya, E. A., y Nikulenko, A. F., *Vestsi Akad. Navuk Belorussk SSR, Ser. Khim. Navuk* **2**, 20 (1965).
206. Sokolovskii, V. D., Osipova, Z. G., Plyasova, L. M., Davydov, A. A., y Budneva, A. A., *Appl. Catal.* **101**, 15 (1993).
207. Carreiro, J. A. S. R., y Baerns, M., *React. Kinet. Catal. Lett.* **35**, 349 (1987).
208. Carreiro, J. A. S. R., y Baerns, M., *J. Catal.* **117**, 258 (1989); *Ibid.* 396.
209. Buyevskaya, O. V., Suleimanov, A. I., Aliev, S. M., y Sokolovskii, V. D., *React. Kinet. Catal. Lett.* **33**, 233 (1987).
210. Sokolovskii, V. D., Aliev, S. M., Buyevskaya, O. V., y Davydov, A. A., *Catal. Today* **4**, 293 (1989).
211. Otsuka, K., y Hatano, M., *J. Catal.* **108**, 252 (1987).
212. Kobayashi, H., Yamaguchi, M., y Ito, T., *Shokubai (Catalyst)* **30**, 404 (1988).
213. Ito, T., Watanabe, T., Tashiro, T., y Toi, K., *Shokubai (Catalyst)* **30**, 452 (1988).
214. Matsuura, I., y Kimura, N., en "New Developments in Selective Oxidation II" (V. Cortés y S. Vic, Eds.), Vol. 82, p. 271. Elsevier, Amsterdam, 1994.
215. Soria, J., Conesa, J. C., Villalba, V., Aguilar, A., y Cortés, V., en "New Developments in Selective Oxidation II" (V. Cortés y S. Vic, Eds.), Vol. 82, p. 729. Elsevier, Amsterdam, 1994.

216. Bamberger, C. E., Mac Dougall, C. S., y Begum, G. M., *J. Am. Ceram. Soc.* **74**, 837 (1991).
217. Bamberger, C. E., y Begum, G. M., *J. Less-Common Metals* **134**, 201 (1987).
218. Soria, J., Iglesias, J. E., Sanz, J., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **89**, 2515 (1993).
219. Florentino, A., Cartrand, P., Magnoux, P., y Guisnet, M., *Appl. Catal. A* **89**, 143 (1992).
220. Okazi, S., y Wada, N., *Catal. Today* **16**, 349 (1993).
221. "Inorganic Ion Exchange Materials", Chaps. 1-3. CRC Press, Fla., USA, 1982.
222. Alberti, G., en "Recent Developments in Ion-Exchange" (P. A. Williams y M. J. Hudson), p. 233. Elsevier Applied Science, London, 1987.
223. Bautista, F.M., Campelo, J. M., García, A., Luna, D., Marinas, J. M., y Urbano, M. R., *J. Mater. Chem.* **4**, 311 (1994).
224. Bautista, F.M., Campelo, J. M., García, A., Luna, D., Marinas, J. M., Romero, A. A., y Urbano, M. R., *React. Kinet. Catal. Lett.* **53**, 55 (1994).
225. Campelo, J. M., Lafont, F., y Marinas, J. M., *Zeolites* **15**, 97 (1995).
226. Fernández, C., y Marinas, J. M., *Die Angew. Makrom. Chemie* **149**, 197 (1987).
227. Legrouri, A., Lenzi, J., y Lenzi, M., *React. Kinet. Catal. Lett.* **48**, 349 (1992).
228. Li, K. H., y Mao, L. F., *J. Solid State Chem.* **96**, 436 (1992).
229. Suárez, M., Rodríguez, M. L., LLavona, R., García, J. R., y Rodríguez, J., *Thermochim. Acta* **249**, 367 (1995).
230. Bissinger, P., Kumberger, O., y Schier, A., *Chem. Ber.* **124**, 509 (1991).
231. Kitano, T., Wakai, T., Nitta, M., Mori, M., Ito, S., y Sasaki, K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **67**, 2850 (1994).
232. Gueho, C., Borel, M. M., Grandin, A., Leclaire, A., y Raveau, B., *J. Solid State Chem.* **104**, 202 (1993).
233. Borel, M. M., Leclaire, A., Guesdon, A., Grandin, A., y Raveau, B., *J. Solid State Chem.* **112**, 15 (1994).
234. Wilson, S. T., Lock, B. M., Messina, C. A., Cannan, T. R., y Flanigen, E. M., *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 1146 (1982).
235. Flanigen, E. M., Lock, B. M., Patton, R. L., y Wilson, S. T., en "New Developments in Zeolite Science and Technology" (Y. Murakami, A. Ijima y J. W. Ward, Eds.), p. 103. Elsevier, Amsterdam, 1986.
236. Flanigen, E. M., en "Introduction to Zeolite Science and Practice" (H. Van Bekkum, E. M. Flanigen y J. C. Jansen, Eds.), Vol. 58, p. 13. Elsevier, Amsterdam, 1991.
237. Bennett, J. M., Dytrych, W. J., Pluth, J. J., Richardson, J. W., y Smith, J. V., *Zeolites* **6**, 349 (1986).
238. Davis, M. E., Saldarriaga, C., Montes, C., Garces, J., y Crowder, C., *Nature* **331**, 698 (1988).
239. Martens, J. A., Mertens, M., Grobet, P. J., y Jacobs, P. A., en "Innovation in Zeolite

- Materials Science" (P. J. Grobet, W. J. Mortier, E. F. Vansant y G. Schulz-Ekloff, Eds.), Vol. 37, p. 97. Elsevier, Amsterdam, 1988.
240. Van Nordstrand, Santilli, D. S., y Zones, S. I., en "Perspectives in Molecular Sieve Science" (W. H. Flank y T. E. Whyte, Eds.), p. 236. ACS Symp. Ser. 368, 1988.
 241. Lafont, F., Tesis Doctoral, Córdoba, 1993.
 242. Akolekar, D. B., *J. Catal.* **143**, 227 (1993).
 243. Akolekar, D. B., *J. Catal.* **146**, 62 (1994).
 244. Akolekar, D. B., *J. Catal.* **144**, 148 (1993).
 245. Parrillo, D. J., Pereira, C., Kokotailo, G. T., y Gorte, R. J., *J. Catal.* **138**, 377 (1992).
 246. Concepción, P., López Nieto, J. M., y Pérez-Pariente, J., *Catal. Lett.* **28**, 9 (1994).
 247. Ma, J., Fan, B., Li, R., y Cao, J., *Catal. Lett.* **23**, 189 (1994).
 248. Chen, J. D., Dakka, J., Neeleman, E., y Sheldon, R. A., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1379 (1993).
 249. Chen, J. D., Dakka, J., y Sheldon, R. A., *Appl. Catal.* **108**, L1 (1994).
 250. Chen, J., y Thomas, J. M., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 603 (1994).
 251. Bennett, J. M., y Marcus, B. K., en "Innovation in Zeolite Materials Science" (P. J. Grobet, W. J. Mortier, E. F. Vansant y G. Schulz-Ekloff, Eds.), Vol. 37, p. 269. Elsevier, Amsterdam, 1988.
 252. Hočevar, S., Batista, J., y Kaučič, V., *J. Catal.* **139**, 351 (1993).
 253. Harvey, G., y Meier, W. M., en "Zeolites: Facts, Figures, Future" (P.A. Jacobs y R. A. van Santen, Eds.), Vol. 49A, p. 411. Elsevier, Amsterdam, 1989.
 254. Gier, T. E., y Stucky, G. D., *Nature* **349**, 508 (1991).
 255. Loiseau, T., y Férey, G., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1197 (1992).
 256. Chippindale, A. M., y Walton, R. I., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 2453 (1994).
 257. Estermann, M., McCusker, L. B., Baerlocher, C., Merrouche, A., y Kessler, H., *Nature* **352**, 320 (1991).
 258. Jones, R. H., Chippindale, A. M., Natarajan, S., y Thomas, J. M., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 565 (1994).
 259. Harrison, W. T. A., Nenoff, T. M., Gier, T. E., y Stucky, G. D., *J. Solid State Chem.* **113**, 168 (1994).
 260. Kaučič, V., *Cuántica Chim. Acta* **67**, 241 (1994).
 261. Girmus, I., Jancke, K., Vetter, R., Richter-Mendau, J., y Caro, J., *Zeolites* **15**, 32 (1995).
 262. De Man, A. J. M., van Santes, R. A., y Vogt, E. T. C., *J. Phys. Chem.* **96**, 10460 (1992).
 263. Roque-Malherbe, A., López-Cordero, R., González-Morales, J. A., Oñate-Martínez, J., y Carreras-Gracial, *Zeolites* **13**, 481 (1993).
 264. Parise, J. B., Corbin, D. R., Abrams, L., Northrup, P., Rakovan, J., Nenoff, T. M., y Stucky, G. D., *Zeolites* **14**, 25 (1994).
 265. Flanigen, E. D., Lok, B. M., Patton, R. L., y Wilson, S. T., *Pure Appl. Chem.* **58**, 1351

- (1986).
266. Flanigen, E. D., Patton, R. L., y Wilson, S. T., en "Innovation in Zeolite Material Science" (P. J. Grobet et al., Eds.), p. 13, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **37**, Elsevier, Amsterdam, 1988.
267. Szostar, R., en "Molecular Sieves: Principles of Synthesis and Identification". Van Nostrand Reinhold, New York, 1985.
268. Barthomeuf, D., *Zeolites* **14**, 394 (1994).

III. SINTESIS Y NOMENCLATURA DE LOS SOLIDOS

III. SINTESIS Y NOMENCLATURA DE LOS SOLIDOS.

III.1. INTRODUCCION: ANTECEDENTES SINTETICOS DE DIVERSOS FOSFATOS DE MAGNESIO.

La mayoría de los sólidos aplicados en Catálisis se sintetizan siguiendo una serie de etapas bastante comunes: gelificación o precipitación a partir de disoluciones salinas, modificación con aditivos, filtración, secado al aire o en estufa y calcinación final. Durante el transcurso de estas etapas puede ocurrir que la naturaleza de las especies formadas vaya cambiando desde su inicio hasta la obtención final del sólido activo.

A continuación van a describirse algunos de los métodos seguidos en diversas citas bibliográficas para la síntesis de ortofosfatos de magnesio.

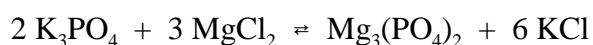
En una de las primeras citas encontradas (1) se describe la formación de $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ partiendo de una mezcla íntima de H_3PO_4 , MgSO_4 y NaCl en proporción 2:3:6 que se calienta a 973-1073 K en un horno rotatorio. Simultáneamente se produce el sulfato del metal alcalino.

Zinzadzé (2) afirma que sólo en condiciones especiales puede obtenerse $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$. Este autor realiza la síntesis en un vaso cilíndrico de 1800 mL, donde vierten 500 mL de una disolución al 20 % de MgSO_4 y, posteriormente y agitando, 1000 mL de una disolución de Na_3PO_4 al 9 %. El precipitado se lava por decantación cada 2-3 horas, unas 30-40 veces, hasta eliminación del sulfato. La sal se filtra por succión, se lava y se seca al aire entre papel de filtro a 303 K. De esta forma obtienen $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$.

La síntesis de MgNH_4PO_4 se realizó a partir de una disolución de una sal de magnesio tratada con bifosfato amónico o la correspondiente cantidad de H_3PO_4 y NH_3 libre (3). El sólido es precipitado a un pH no superior a 4.9.

Los hidratos de fosfato de trimagnesio han sido preparados, a menudo, por hidrólisis de fosfatos de amonio y magnesio. Por ejemplo, la estruvita ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) es lentamente reemplazada por $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$, el cual se transforma en la bobierrita estable, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ en, aproximadamente, dos meses (4).

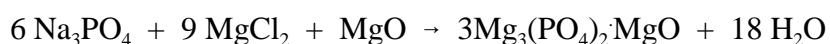
Agte *et al.* (5) estudiaron la composición de los precipitados formados por interacción entre disoluciones de ortofosfato de potasio y cloruro de magnesio. Así, mezclaron disoluciones acuosas de K_3PO_4 y MgCl_2 en varias proporciones y concentraciones, y analizaron los precipitados, filtrados y aguas de lavado. Encuentran que la reacción de doble descomposición está acompañada por hidrólisis de los precipitados. Para la completa precipitación de Mg^{++} es necesario usar doble cantidad de K_3PO_4 con disoluciones normales, y mayores cantidades a bajas concentraciones de las que son requeridas por la ecuación:



Con exceso de K_3PO_4 no sólo se produce $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, sino otros fosfatos de magnesio, de

composición variable, dependiendo de las condiciones de síntesis. Al aumentar la proporción de MgCl_2 la composición del precipitado cambia, gradualmente, de $\text{MgKPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ a $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{MgHPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ó $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot (x+2)\text{H}_2\text{O}$. Al lavar con agua, los precipitados son hidrolizados incrementándose el contenido en Mg hasta que la proporción de Mg^{++} a PO_4^{3-} llega a ser, aproximadamente, 1.5:1.

A. A. Sanfourche (6) ha realizado la síntesis de lo que denomina hidroxiapatita de magnesio. Al tratar una disolución de Na_3PO_4 con una cantidad doble de una disolución de MgO en MgCl_2 acuoso, conteniendo 4.85 g MgO/l , representado por la ecuación:



se obtiene un precipitado parcialmente cristalino, que dejado en reposo llega a ser completamente cristalino. Al lavarlo y secarlo tiene la composición $3\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 23\text{H}_2\text{O}$. Si la disolución está a 353 K, el producto tiene menor agua de cristalización, $15\text{H}_2\text{O}$. Si el $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, en polvo, se hierve con exceso de NaOH 0.01 N durante varias horas, se obtiene una hidroxiapatita amorfa que contiene 25.4 % H_2O . Un prolongado contacto con agua elimina todo el MgO de los tres sólidos anteriores, dejando $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$. Si el primer sólido se deshidrata por calor a 373 K, alcanza una composición constante $3\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 13.5\text{H}_2\text{O}$, mientras que el segundo retiene sólo $11\text{H}_2\text{O}$. Al calentar a 773 K, el agua continúa eliminándose progresivamente, reteniendo finalmente el primer sólido sólo una molécula de H_2O y ninguna el segundo. Sin embargo, ambos pueden readsorber una molécula de H_2O en aire húmedo. Cuando cualquiera de los dos se calienta al rojo se produce un brusco desprendimiento de calor acompañado de incandescencia, formando $3\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{MgO}$. Este sólido ya es incapaz de readsorber agua de una atmósfera húmeda.

Rathje (7,8) ha estudiado la síntesis de numerosos fosfatos mediante el método de la llamada "precipitación acidimétrica". Mediante este procedimiento un ácido débil se añade, gota a gota, a una disolución de una sal de una base fuerte y un ácido fuerte, escogidos de forma que se precipite una sal insoluble que contenga el anión del ácido débil. El ácido fuerte se valora con una disolución de hidróxido sódico. De esta forma puede determinarse la composición de estos fosfatos. Así, ha preparado fosfatos insolubles de Ca, Sr, Ba y Mg mediante este método. Disoluciones estequiométricas de una sal del metal alcalinotérreo y KH_2PO_4 se añaden en agua hirviendo en porciones de 0.5 mL y, a continuación, suficiente NaOH en disolución para mantener la mezcla neutra frente a indicadores, como azul de bromotimol, rojo de metilo o fenolftaleína. Después de cada adición se deja un tiempo para que se complete la reacción. La composición de la sal precipitada viene indicada por las cantidades relativas de KH_2PO_4 y NaOH usadas; por ejemplo, en la formación de un trifosfato:



la relación de PO_4^{3-} a NaOH es 1:2; si se forma una hidroxiapatita:



la relación es 3:7. Mediante este procedimiento han encontrado que Mg y Ba forman el trifosfato $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ y $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, y Ca y Sr forman las hidroxiapatitas $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{Ca}(\text{OH})_2$ y $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2\text{Sr}(\text{OH})_2$. También han aplicado este procedimiento para sintetizar fosfatos neutros y básicos de metales pesados. Así, disoluciones de Cd(II), Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II) y Cu(II) son precipitados como trifosfatos $\text{M}_3(\text{PO}_4)_2$; Al(III), La(III), Ce(III) y Bi(III), como fosfatos neutros MPO_4 ; Zn(II) y Pb(II), como hidroxiapatitas $3\text{M}_3(\text{PO}_4)_2\text{M}(\text{OH})_2$. Para precipitar FePO_4 sin $\text{Fe}(\text{OH})_3$ usaron disoluciones de H_3PO_4 .

Higashi y Taguchi (9) han descrito la síntesis de fosfatos de Zn, Ca, Mg, Ba, Fe y Al por tratamiento de un compuesto del metal respectivo con H_3PO_4 por debajo de 303 K a pH=1.5-2.5, y después por encima de 333 K a pH=2.5-3.5, cuando el ortofosfato hidratado se precipita. Calentando a 923 K, durante 30 minutos, se produce la sal anhidra. Para obtener ortofosfato de zinc tetrahidrato, una suspensión acuosa de ZnO (20 %) se añade gradualmente, con agitación, a una disolución al 15 % de H_3PO_4 , ajustando el pH=2 con álcali, y temperatura inferior a 303 K. El filtrado se siembra con cristales de $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y se calienta por encima de 353 K a pH=3. Finalmente, los cristales que precipitan se filtran y se lavan con agua caliente.

Denk *et al.* (10) han informado que disoluciones acuosas de sulfatos de Zn, Cd y Hg, y MgCl_2 reaccionan con KH_2PO_4 . Los valores de pH son ajustados por adición de KOH. Así, con exceso de fosfato a 293 ó 373 K precipita el fosfato secundario de zinc ($\text{ZnO}:\text{P}_2\text{O}_5=1:0.5$) a pH=6. A mayor pH la relación $\text{ZnO}:\text{P}_2\text{O}_5$ es 1:0.4. Con exceso de ZnSO_4 , la relación $\text{ZnO}:\text{P}_2\text{O}_5$ es 1:0.25. La adición de sales como KCl, KBr y KNO_3 no tiene efecto en la precipitación. La adición de NaCl y NaNO_3 produce, inicialmente, una relación $\text{ZnO}/\text{P}_2\text{O}_5 < 2$, la cual se incrementa con el tiempo, excepto para altas concentraciones de NaNO_3 (0.75 M). En presencia de NH_4Cl se forma un fosfato secundario-terciario (1:0.40). El Cd forma un fosfato de este tipo con exceso de ión fosfato y $6 \leq \text{pH} \leq 12$. A pH=14 se forma $\text{Cd}(\text{OH})_2$. Con exceso de cadmio, la relación $\text{CdO}:\text{P}_2\text{O}_5$ es 1:0.25, correspondiente a $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2\text{Cd}(\text{OH})_2$. La adición de otras sales no tiene efecto pero da lugar a cristales mucho más pequeños. A pH=6, el Hg(II) forma un compuesto terciario, donde $\text{HgO}:\text{P}_2\text{O}_5=1:0.33$. A pH>6 precipita HgO. El magnesio forma un precipitado secundario a pH=6 y 293 K con exceso de fosfato. En otras condiciones da lugar a un fosfato secundario-terciario. La adición de sales alcalinas no tiene efecto en la precipitación del fosfato de magnesio.

Emel'yanov *et al.* (11) han estudiado la actividad y selectividad en la deshidratación del 1-ciclohexen-3-ol a 1,3-ciclohexadieno de $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ y MgHPO_4 . El primero fue preparado por precipitación de una disolución de MgCl_2 con $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ y, el segundo, por precipitación de una disolución 0.47 N de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ con una disolución 0.5 N de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. El precipitado, después

de lavado y filtrado, se secó a 393 K.

Bakaev *et al.* (12) han obtenido los ortofosfatos de magnesio por precipitación de una suspensión de hidróxido magnésico (con una concentración de 50 g MgO/L) con una disolución de ácido ortofosfórico, al 10 % en peso, a pH constante y temperatura ambiente. Cuando se han añadido al reactor todos los componentes iniciales, la suspensión se mantiene en reposo durante un cierto tiempo, y el pH se corrige por adición de ácido ortofosfórico a la disolución. Este período de preneutralización a pH 8 ó 9 fue aproximadamente de 25 horas, pero a pH=5-6 fue inferior a una hora. El precipitado fue filtrado y secado en aire a temperatura ambiente hasta peso constante. En la tabla III.1 se dan los resultados dados por estos autores del análisis químico de las especies obtenidas, a temperatura ambiente, en función del pH de precipitación.

Tabla III.1. Efecto del pH de precipitación en la composición química de fosfatos de magnesio (12).

| Especie | pH de precipitación | Composición química, % peso | | | Mg/P |
|--|---------------------|-----------------------------|------|------------------|-------|
| | | Mg | P | H ₂ O | |
| Calculado para MgHPO ₄ ·3H ₂ O | - | 13.8 | 17.7 | 31 | 1.01 |
| 1 | 4.5 | 13.5 | 16.8 | 36 | 1.03 |
| 2 | 6 | 13.5 | 17.5 | 31.5 | 0.995 |
| Calculado para Mg ₃ (PO ₄) ₂ ·22H ₂ O | - | 11.1 | 9.4 | 60.1 | 1.50 |
| 3 | 8 | 11.9 | 9.3 | 58.6 | 1.65 |
| 4 | 9 | 11.0 | 8.9 | - | 1.60 |

A pH=4.5-6 precipita el trihidrato de fosfato de magnesio disustituido, lo que también confirman por rayos-X e IR. Sin embargo, a pH 8 y 9 la composición química de las especies es próxima a la de Mg₃(PO₄)₂·22H₂O.

Kanazawa *et al.* (13) han estudiado algunos aspectos de la preparación, composición y cambios térmicos de los fosfatos de magnesio. Aunque la mayoría de los fosfatos de alcalinotérreos se preparan por reacción de óxidos o hidróxidos del metal alcalinotérreo con ácido fosfórico, recurren a otros procedimientos de síntesis ya que los hidratos de fosfato de trimagnesio son más difíciles de obtener de ese modo, debido a su inestabilidad térmica. Ellos abordan la síntesis de la siguiente forma. Una disolución al 5 % de MgCl₂ o MgSO₄ se enfría a

unos 283 K y, posteriormente, se vierte, gota a gota, sobre una disolución al 5 % de Na_2HPO_4 . El pH de esta mezcla debe mantenerse en 9, aproximadamente, adicionando NaOH 3 N. Para obtener el $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ con una alta cristalinidad y exactamente el contenido estequiométrico de agua, debe mantenerse la temperatura por debajo de 303 K en cualquier procedimiento. El sólido $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ fue preparado por transformación del $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ en varias disoluciones alcalinas ($\text{pH} \approx 9$). El período de conversión a temperatura ambiente se reduce por adición de $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (14). El sólido octahidratado también se obtiene por calentamiento del $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ a 323-343 K durante, aproximadamente, 5 horas en agua destilada, en disoluciones acuosas de Na_2CO_3 o NaOH , y en el líquido sobrenadante que queda cuando se precipita $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$.

En la sección II de esta Memoria se han comentado algunas síntesis de los diferentes fosfatos expuestos.

III.2. NOMENCLATURA GENERAL DE LOS SOLIDOS.

Para todos los sólidos sintetizados en esta Memoria se ha establecido una nomenclatura que informa, simplificada, tanto de las etapas seguidas en la síntesis como de su composición.

Así, se indica, en primer lugar, la especie fundamental en la composición de cada sólido (normalmente en el estado en que se empleará como catalizador), seguido por una serie de claves entre paréntesis.

A continuación, se muestra como se denominará a cada sólido en función de su composición. Debe tenerse en cuenta que esto es una simplificación, ya que, en muchos casos, la composición del sólido no será simple o podrá estar constituida por más de una fase o especie. Así,

| | |
|----------------|-----------------------------|
| MgP | Ortofosfato de magnesio |
| MgPP | Pirofosfato de magnesio |
| NaMgP | Fosfato de sodio y magnesio |
| MgO | Oxido de magnesio |

Por otro lado, entre paréntesis se indican, en general, tres claves. La primera hace referencia a la sal de magnesio de partida, en nuestro caso: Cl, cloruro de magnesio; N, nitrato de magnesio, y OH, hidróxido de magnesio. La segunda indica la fuente de fosfato empleada: Na, fosfato bisódico; y H, ácido fosfórico. Por último, la tercera puede referirse, en el caso en que sea preciso distinguir entre algunos sólidos, por ejemplo, al agente de precipitación empleado (el más común ha sido el hidróxido sódico, aunque no el único), al pH final alcanzado, a la adición de alguna sal, etc. Se utilizarán letras mayúsculas para especies que intervengan en la síntesis de los sólidos y

letras minúsculas para tratamientos.

De manera análoga se han nombrado los fosfatos de zinc, variando en ellos la denominación inicial ZnP, NaZnP, ZnO, etc.

El objetivo de esta nomenclatura es que de cualquier sólido nombrado en esta Memoria el lector pueda tener cierta información de su síntesis y composición.

Un ejemplo, que proponemos, ilustra el sistema de nomenclatura empleado. Así, el sólido denominado $\text{MgP}(\text{N},\text{Na},\text{I})$ es un ortofosfato de magnesio precipitado con NaOH a partir de disoluciones de nitrato de magnesio y fosfato bisódico, y sometido, posteriormente, a un proceso de lavado con agua destilada.

III.3. FOSFATOS DE MAGNESIO

III.3.1. FOSFATOS DE MAGNESIO COMERCIALES.

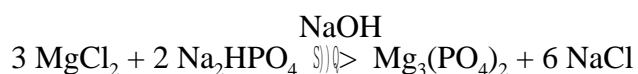
Además de todos los sólidos sintetizados se han caracterizado y empleado dos fosfatos de magnesio comerciales.

Se ha utilizado $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ comercial Aldrich ref. 34,470-2. Este sólido se ha denominado MgP_C en esta Memoria.

También se ha usado $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ comercial Aldrich ref. 34,075-8. Este sólido se ha denominado MgPP_C , aludiendo a que, al ser calcinado por encima de 623 K, se transforma en pirofosfato y ésta es la forma más común en la que se ha empleado.

III.3.2. SINTESIS SECUENCIAL DE ORTOFOSFATOS DE MAGNESIO A PARTIR DE CLORURO DE MAGNESIO Y FOSFATO BISODICO.

La síntesis de estos ortofosfatos de magnesio se basa en la siguiente reacción:



Se disuelven 232 g de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Panreac ref. 141396) en 600 mL de agua destilada y, por otro lado, se disuelven 115 g de Na_2HPO_4 (Probus ref. 1434) en 250 mL de agua destilada (si fuese preciso se calienta suavemente) y se hace gotear esta última disolución sobre la primera sumergida en un baño de hielo con agitación permanente. A continuación, se añade, gota a gota, una disolución de NaOH 3 N hasta conseguir pH=9. El precipitado que se produce se deja reposar a temperatura ambiente durante 72 horas. Después de este tiempo, la disolución sobrenadante tiene un valor de pH=4. Una parte de este sólido se separa de la disolución filtrándolo y se deja secar al aire, denominándose $\text{MgP}(\text{Cl}, \text{Na}, \text{pH}=4)$. Al resto de la disolución se le restablece el pH=9 y una parte alicuota se separa y se divide en dos fracciones. Una de ellas se filtra, denominándose el sólido secado al aire, $\text{MgP}(\text{Cl}, \text{Na})$, y la otra se lava con agua abundante, obteniéndose, una vez filtrado y seco, el sólido $\text{MgP}(\text{Cl}, \text{Na}, \text{l})$. Como este tratamiento de reposición de pH=9 será ya común para todos los sólidos sintetizados se obvia en la nomenclatura y no se especifica. La tercera parte separada se somete a un tratamiento de calefacción entre 343 y 353 K, durante 4 horas. Se filtra el sólido y se seca al aire, dando lugar al sólido $\text{MgP}(\text{Cl}, \text{Na}, \Delta)$.

En otra síntesis similar, partiendo de las mismas cantidades de reactivos, se lleva la disolución, directamente, a pH=9. La suspensión obtenida se agita y calienta entre 343 y 353 K. A esta temperatura se le añade, gota a gota, una disolución saturada de 121 g de Na_2CO_3 anhidro (Panreac ref. 141648) correspondiente a una proporción molar 1:1 con el Na_2HPO_4 . Este proceso dura, aproximadamente, 4 horas, tras las cuales se deja en reposo a temperatura ambiente durante 24 horas y se filtra el precipitado dejándolo secar al aire, denominándose al sólido $\text{NaMgP}(\text{Cl}, \text{Na}, \Delta\text{C})$. De la misma manera que en el caso anterior, su lavado con agua origina el sólido $\text{NaMgP}(\text{Cl}, \text{Na}, \Delta\text{C}, \text{l})$. Por otro lado, el sólido $\text{NaMgP}(\text{Cl}, \text{Na}, \Delta\text{C})$ se ha calcinado a 773 K siendo, posteriormente, lavado con agua destilada hasta eliminación de cloruros (ensayo AgNO_3), dando lugar al sólido $\text{NaMgP}(\text{Cl}, \text{Na}, \Delta\text{C}, 773, \text{l})$.

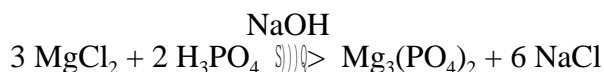
III.3.3. SINTESIS DE ORTOFOSFATOS DE MAGNESIO A PARTIR DE NITRATO DE MAGNESIO Y FOSFATO BISODICO.

Se disuelven 293 g de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Panreac ref. 141402) en 600 mL de agua y, aparte, 115 g de Na_2HPO_4 en 250 mL de agua. Se gotea la última disolución sobre la primera, en baño de hielo. A continuación, se añaden 300 mL de NaOH 3 N, gota a gota. Tras 48 h en reposo se

filtró, y el sólido obtenido se dejó secar al aire. Este sólido se ha denominado MgP(N,Na). Cuando es lavado con agua (200 mL por cada 10 g de sólido) y dejado en reposo 48 h, da lugar al sólido denominado MgP(N,Na,l).

III.3.4. SINTESIS DE ORTOFOSFATOS DE MAGNESIO A PARTIR DE CLORURO DE MAGNESIO Y ACIDO FOSFORICO.

Esta síntesis se basa en la siguiente reacción:



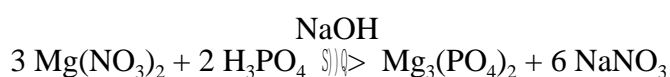
Sobre una disolución de 80 g de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 17.8 mL de H_3PO_4 , del 85 % (Panreac ref. 131032), en 250 mL de agua destilada, en baño de hielo, se hace gotear, lentamente y agitando, una disolución de NaOH 3 N, hasta pH=9. La suspensión obtenida se separa en dos mitades.

Una de ellas se deja en reposo 24 horas, tras lo cual se filtra el sólido. Este se divide en tres fracciones. La primera se seca al aire obteniendo un sólido que se ha denominado MgP(Cl,H). La segunda, se agita con agua destilada (aproximadamente 20 mL por cada g de sólido) durante 30 minutos y se deja en reposo durante 24 h, dando lugar, una vez filtrado y secado al aire, al sólido denominado MgP(Cl,H,l). Por último, la tercera fracción se agita con alcohol isopropílico (50 mL por cada 10 g de sólido) durante 30 min y se deja en reposo durante 24 h, obteniéndose un sólido, una vez filtrado y seco, que se ha denominado MgP(Cl,H,i).

A la segunda mitad de la suspensión se añaden 10 g de Na_2CO_3 en 30 mL de agua destilada, y la mezcla se mantiene en agitación durante 2 h. A continuación se deja en reposo durante 24 h. El sólido obtenido se divide en tres fracciones análogas a las anteriores. El sólido filtrado y seco, sin más tratamiento, se ha denominado MgP(Cl,H,lC). El lavado con agua se ha denominado MgP(Cl,H,lC,l) y al lavado con isopropanol MgP(Cl,H,lC,i).

III.3.5. SINTESIS DE ORTOFOSFATOS DE MAGNESIO A PARTIR DE NITRATO DE MAGNESIO Y ACIDO FOSFORICO.

La síntesis de estos sólidos se basa en la siguiente reacción:



Sobre una disolución de 81.3 g de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 14.3 mL de H_3PO_4 en 250 mL de agua destilada, en baño de hielo, se hace gotear, lentamente y agitando, una disolución de NaOH 3 N, hasta pH=9. La suspensión obtenida se separa en dos mitades.

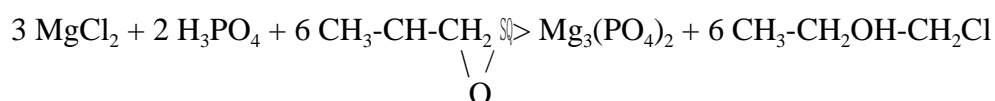
Una de ellas se deja en reposo 24 horas, tras lo cual se filtra el sólido. Este se divide en tres

fracciones. La primera se seca al aire obteniendo un sólido que se ha denominado MgP(N,H). La segunda, se agita con agua destilada (aproximadamente 200 mL por cada 10 g de sólido) durante 30 minutos y se deja en reposo durante 24 h, dando lugar, una vez filtrado y secado al aire, al sólido denominado MgP(N,H,I). Por último, la tercera fracción se agita con alcohol isopropílico (50 mL por cada 10 g de sólido) durante 30 min y se deja en reposo durante 24 h, obteniéndose un sólido, una vez filtrado y seco, que se ha denominado MgP(N,H,i).

A la segunda mitad de la suspensión se añaden 10 g de Na₂CO₃ en 30 mL de agua destilada, y la mezcla se mantiene en agitación durante 2 h. A continuación se deja en reposo durante 24 h. El sólido obtenido se divide en tres fracciones análogas a las anteriores. El sólido filtrado y seco, sin más tratamiento, se ha denominado MgP(N,H,IC). El lavado con agua se ha denominado MgP(N,H,IC,I) y al lavado con isopropanol MgP(N,H,IC,i).

III.3.6. SINTESIS DE ORTOFOSFATOS DE MAGNESIO PRECIPITADOS CON OXIDO DE PROPILENO.

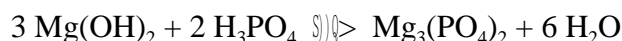
Se basa en la reacción:



Sobre una disolución de 80 g de MgCl₂·6H₂O y 17.8 mL de H₃PO₄ en 250 mL de agua destilada, sumergida en baño de hielo y en agitación, se añaden, muy lentamente y en pequeñas fracciones, 500 mL de óxido de propileno (el pH final es aproximadamente neutro). Se deja en reposo 48 h, tras las cuales el gel se filtra. En el mismo filtro se lava con 500 mL de alcohol isopropílico, secándose, a continuación, al aire. El sólido obtenido se ha denominado MgP(Cl,H,op).

III.3.7. SINTESIS DE ORTOFOSFATOS DE MAGNESIO A PARTIR DE HIDROXIDO DE MAGNESIO Y ACIDO FOSFORICO.

Se basa en la reacción:



En un vaso de precipitado se ponen 66.6 g de Mg(OH)₂ y 400 mL de agua destilada. Sobre la suspensión obtenida, bajo agitación permanente, se añade lentamente, gota a gota, una disolución de 51.6 mL de H₃PO₄ en 100 mL de agua destilada. Tras finalizar la adición del ácido se mantiene la masa en agitación durante 3 h, siendo el pH neutro en este punto. Se deja en reposo 24 h y se filtra. En el mismo filtro el sólido se lava con 1 L de agua destilada. El sólido

obtenido, una vez seco, se ha denominado MgP(OH,H).

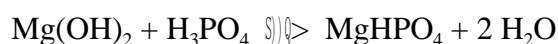
III.3.8. SINTESIS DE ORTOFOSFATOS DE MAGNESIO PRECIPITADOS CON CARBONATO SODICO.

Esta síntesis es análoga a la del apartado III.3.4 pero, en lugar de emplearse NaOH como agente precipitante, se ha empleado Na₂CO₃.

En un vaso de precipitado se ponen 62.6 g de MgCl₂·6H₂O y 13.9 mL de H₃PO₄ en 500 mL de agua destilada. En primer lugar, se lleva a cabo la precipitación a pH=7, para lo cual se añade la cantidad estequiométrica de Na₂CO₃, 33.4 g en 200 mL de agua. La adición de carbonato se hace gota a gota con la disolución sumergida en baño de hielo. El sólido obtenido se filtra y se lava con 200 mL de agua sobre el filtro. Este sólido, una vez seco, se ha denominado MgP(Cl,H,C,pH7). Otro ortofosfato de magnesio se ha precipitado a pH=9, añadiendo un exceso de Na₂CO₃ (50 mL de la disolución anterior). El sólido obtenido se ha separado en dos porciones. Una de ellas se seca directamente al aire, obteniéndose el sólido llamado MgP(Cl,H,C). La otra porción se lava sobre el filtro, con 500 mL de agua, obteniéndose el sólido MgP(Cl,H,C,l).

III.3.9. SINTESIS DE FOSFATOS DE MAGNESIO A PARTIR DE HIDROXIDO DE MAGNESIO Y ACIDO FOSFORICO.

El proceso de síntesis seguido es análogo a uno anterior, pero en este caso se añade un exceso de ácido fosfórico respecto al estequiométrico calculado según el esquema precedente. En este caso podría proponerse un esquema de reacción como el siguiente:



En un vaso de precipitado se añaden 20 g de Mg(OH)₂ y 100 mL de agua destilada. Mientras se agita la suspensión se añaden, gota a gota, 23.4 mL de H₃PO₄. Tras finalizar la adición, se continua agitando durante, aproximadamente, 1 h para homogeneizar bien la mezcla. El pH del líquido es aprox. 5. Se filtra y el sólido se seca al aire, siendo denominado MgPP(OH,H).

III.3.10. OTROS PROCEDIMIENTOS DE SINTESIS DE ORTOFOSFATO DE SODIO Y MAGNESIO

III.3.10.1. EN FASE SOLIDA

Se ha llevado a cabo siguiendo tres rutas partiendo de fosfato ácido de magnesio comercial y una sal de sodio que se descompone a baja temperatura, generando una base muy fuerte que puede abstraer el protón ligeramente ácido del fosfato.

Así, un primer sólido, denominado NaMgP-A, se ha sintetizado mezclando 10.63 g de $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich ref. 34,075-8) y 5.00 g de acetato sódico (Panreac ref. 141633), que se han molturado y colocado en un crisol. A continuación, en una mufla se ha calentado lentamente hasta 623 K, donde se ha mantenido durante 4 horas y, finalmente, se ha incrementado la temperatura hasta 773 K, permaneciendo así durante 2 horas. El mismo procedimiento se ha seguido para los otros dos sólidos sintetizados. El sólido denominado NaMgP-N, se ha sintetizado mezclando 10.26 g de fosfato ácido de magnesio y 5.00 g de nitrato de sodio (Panreac ref. 141702) y siguiendo un tratamiento de temperaturas idéntico al caso anterior. Por último, para el sólido denominado NaMgP-O se han mezclado 13.01 g de fosfato ácido de magnesio y 5.00 g de oxalato sódico (Aldrich ref. 22,343-3). Como se verá, posteriormente, mediante difracción de rayos X, se obtiene NaMgPO_4 . Otros esquemas de síntesis análogos para este tipo de fosfatos en fase sólida han sido propuestos en la bibliografía (15). Estos autores sintetizan NaCaPO_4 en fase sólida pero a $T > 1173$ K. El método propuesto por nosotros es original, llevándose a cabo la formación de NaMgPO_4 a temperaturas menores.

III.3.10.2. EN FASE LIQUIDA

Se ha pretendido llevar a cabo la siguiente reacción:



Para ello se han mezclado en un matraz 24.50 g de $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 6.27 g de NaOH y 200 mL de agua destilada. Tras acoplar un refrigerante de reflujo al matraz, la mezcla se ha sometido a reflujo durante 5 días. Finalmente, se ha filtrado en caliente y se ha dejado secar al aire. Este sólido se ha denominado NaMgP(MgHP,Na).

III.3.11. SINTESIS DE UN ORTOFOSFATO DE MAGNESIO COMERCIAL IMPREGNADO CON CARBONATO SODICO.

La impregnación se ha llevado a cabo poniendo en contacto $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich ref. 34,470-2) con una disolución de Na_2CO_3 que contiene el 1, 5, ó 10 % en peso respecto del fosfato. La mezcla se ha sometido a vacío hasta evaporación del agua, siendo calcinada,

seguidamente a 773 K, durante 3 horas. Estos sólidos se han denominado MgP_C -1%C, MgP_C -5%C ó MgP_C -10%C, respectivamente.

III.4. OXIDOS DE MAGNESIO

III.4.1. OXIDOS DE MAGNESIO COMERCIALES

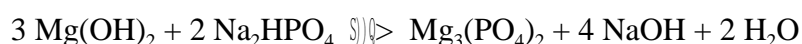
En esta Memoria se ha empleado también $\text{Mg}(\text{OH})_2$ comercial (Probus ref. 3225) que, antes de su utilización, ha sido calcinado. Este sólido se ha denominado MgO_C . También se ha empleado un carbonato básico de magnesio (Panreac ref. 151395), con un contenido del 25 % de magnesio, que se ha denominado CARBAS. A la temperatura de calcinación a la que se han empleado, en ambos casos, el sólido obtenido es MgO periclase.

III.4.2. OXIDO DE MAGNESIO SINTETIZADO

Siguiendo el mismo procedimiento de síntesis descrito en el apartado III.3.2 para el sólido $\text{NaMgP}(\text{Cl}, \text{Na}, \Delta\text{C})$, pero suprimiendo la adición de Na_2HPO_4 al medio de reacción, se obtiene finalmente un sólido, que ha sido denominado MgO_S . En esta nomenclatura el subíndice S alude a sintético, para distinguirlo del MgO_C .

III.5. SISTEMAS A BASE DE ORTOFOSFATOS DE MAGNESIO Y OXIDOS DE MAGNESIO

En un primer momento, se ha intentado llevar a cabo esta síntesis basándose en la siguiente reacción:



Sin embargo, como veremos más adelante, este proceso no se lleva a cabo de esta forma tan simple.

Así se han realizado dos síntesis variando la proporción de los reactivos.

Se ponen en un matraz 12.3 g de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 20.0 g de Na_2HPO_4 y 200 mL de agua destilada. Se acopla al matraz un refrigerante de reflujo, y la suspensión se somete a agitación permanente mientras se calienta en una placa calefactora. Una vez alcanzado el reflujo, éste se mantiene durante 24 horas. A continuación, se filtra la mezcla en caliente. La mitad del sólido se saca del filtro y se deja secar al aire. Este sólido se ha denominado $\text{MgOP1}(\text{OH}, \text{Na})$. La otra mitad se lava con agua destilada sobre el filtro y, posteriormente, con alcohol isopropílico, dejándolo secar al aire. Este sólido se ha denominado $\text{MgOP1}(\text{OH}, \text{Na}, \text{I})$.

En otra síntesis similar se ponen en un matraz 10.0 g de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 12.2 g de Na_2HPO_4 y 200 mL de agua destilada. Se acopla al matraz un refrigerante de reflujo, y la suspensión se somete

a agitación permanente, mientras se calienta en una placa calefactora. Una vez alcanzado el reflujo, éste se mantiene durante 24 horas. A continuación, se filtra la mezcla en caliente. La mitad del sólido se saca del filtro y se deja secar al aire. Este sólido se ha denominado MgOP2(OH,Na) . La otra mitad se lava con agua destilada sobre el filtro y, posteriormente, con alcohol isopropílico, dejándolo secar al aire. Este sólido se ha denominado MgOP2(OH,Na,I) .

Por otro lado, se han llevado a cabo varias síntesis cambiando la relación entre $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ y MgO , siguiendo la metodología que se describe en el apartado III.3.7. Consiste en partir de Mg(OH)_2 y H_3PO_4 para dar lugar a $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, pero dejando un exceso del primero para obtener un sistema óxido-fosfato. En otra serie de síntesis se ha sustituido el hidróxido de magnesio por un carbonato básico de magnesio (CARBAS).

El sólido denominado $\text{MgO}^{50}\text{P}^{50}$ se ha obtenido añadiendo gota a gota una disolución de 8.6 mL de H_3PO_4 en 50 mL, sobre una suspensión de 22.2 g de Mg(OH)_2 en 50 mL de agua, con agitación constante y en baño de hielo. Al terminar la adición se ha continuado agitando durante una hora, tras la cual la suspensión resultante se ha colocado en un rotavapor, evaporándose el agua a vacío. El sistema $\text{MgO}^{25}\text{P}^{75}$ se ha obtenido de la misma forma pero partiendo de 22.2 g de Mg(OH)_2 y 12.9 mL de H_3PO_4 , y el sistema $\text{MgO}^{75}\text{P}^{25}$ a partir de 22.2 g de Mg(OH)_2 y 4.3 mL de H_3PO_4 . Los subíndices empleados en la nomenclatura hacen referencia a la proporción molar $\text{MgO}/\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$.

Asimismo, el sistema $\text{CMgO}^{50}\text{P}^{50}$ se ha obtenido de la misma forma que los anteriores mezclando 30 g de carbonato básico de magnesio y 7 mL de H_3PO_4 . Para la síntesis del sistema $\text{CMgO}^{25}\text{P}^{75}$ se han empleado 30 g de carbonato básico y 10.4 mL de H_3PO_4 y, para el sistema $\text{CMgO}^{75}\text{P}^{25}$, 30 g de carbonato básico y 3.5 mL de H_3PO_4 .

III.6. ORTOFOSFATOS DE ZINC

Tan sólo se han sintetizado dos ortofosfatos de zinc para comprobar si el efecto observado, al someter a digestión el $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ en disolución de Na_2CO_3 , podría ser reproducido con los ortofosfatos de zinc.

Así, se ha sintetizado un sólido, denominado ZnP , de la siguiente forma. Se disolvieron 155.5 g de ZnCl_2 (Probus ref. 256610) en 600 mL de agua y, aparte, 115.0 g de Na_2HPO_4 en 250 mL de agua. La última disolución se hizo gotear sobre la primera, sumergida en baño de hielo. Se le añadieron 300 mL de NaOH 3 N gota a gota y la mezcla se dejó en reposo. Tras 48 horas ($\text{pH}=9$) se filtró el sólido y se dejó secar al aire.

La síntesis del sólido denominado NaZnP transcurrió de la siguiente forma. Se disolvieron 155.5 g de ZnCl_2 en 600 mL de agua y, aparte, 115.0 g de Na_2HPO_4 en 250 mL de agua. Sobre la primera disolución, sumergida en baño de hielo, se hizo gotear la segunda, gota a gota. Sobre la mezcla anterior se añadieron 300 mL de NaOH 3 N ($\text{pH}=9$), y la mezcla se dejó reposar 48 horas a temperatura ambiente. A continuación, la mezcla anterior se sometió a calefacción entre

333-353 K, agitando continuamente, y se añadió una disolución saturada de 121.0 g de Na_2CO_3 , gota a gota. Tras terminar la adición se continuó agitando la mezcla durante una hora. Se dejó la mezcla en reposo 48 horas, y después, el sólido se filtró y dejó secar al aire.

III.7. OXIDOS DE ZINC

III.7.1. OXIDO DE ZINC COMERCIAL

Por calcinación de un $\text{Zn}(\text{OH})_2$ comercial (Probus ref. 50286) se ha obtenido un óxido de zinc, fase zincita, denominado ZnO_C .

III.7.2. OXIDO DE ZINC SINTETIZADO

Se ha obtenido de forma análoga a la del sólido NaZnP , pero sin añadir Na_2HPO_4 . Se ha denominado ZnO_S .

III.8. CALCINACION DE LOS SOLIDOS

Todos los sólidos, cuya síntesis se ha descrito en los apartados anteriores, han sido sometidos a un proceso de calcinación. Este tratamiento es el que, finalmente, va a dar lugar a sólidos que puedan ser utilizados en procesos catalíticos. Durante esta etapa se configuran las características estructurales, morfológicas, texturales y superficiales de los sólidos.

En general, los sólidos empleados como catalizadores se han calcinado durante 3 horas a la temperatura a la que se han aplicado en la reacción como catalizadores, o bien a una temperatura superior. La calcinación se ha realizado, gradualmente, hasta la temperatura máxima. En algunos casos, con fines de realizar estudios a diferentes temperaturas, se han calcinado escalonadamente (1 hora a 473 K, 1 h a 573 K...), sacando una porción de sólido en cada etapa.

III.9. BIBLIOGRAFIA

1. Verein Für Chemische und Metallurgische Produktion, Ger. 495,793 (1925).
2. Zinzadzé, C., *Compt. Rend.* **194**, 1498 (1932).
3. Kali-Forschungs-Anstalt G., Fr. 833,746 (1938).
4. Bassett, H., W. L., *J. Chem. Soc.*, 854 (1933); *Ibid.* 871 (1933).
5. Agte, A. N., Arkhangel'skiĭ, P. A., y Birger, N. I., *J. Gen. Chem. (USSR)* **10**, 295 (1940).
6. Sanfourche, A. A., *Compt. Rend.* **208**, 201 (1939).
7. Rathje, W., *Ber.* **74B**, 342 (1941); *Ibid.* 357.
8. Rathje, W., *Naturwissenschaften* **29**, 221 (1941).
9. Higashi, S., y Taguchi, K., Patente Brit. 962,182 (1964).
10. Denk, G., Duchardt, I., y Khodadadeh, F., *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **330**, 59 (1964).
11. Emel'yanov, N. P., Taborisskaya, E. A., y Nikulenska, A. F., *Vestsi Akad. Navuk Belarusk. SSR, Ser. Khim. Navuk* **2**, 20 (1965).
12. Bakaev, A. Y., Dzis'ko, V. A., Karakchiev, L. G., Moroz, E. M., Kustova, G. N., y Tsikoza, L. T., *Kinet. Katal.* **15**, 1275 (1974).
13. Kanazawa, T., Umegaki, T., y Kawazoe, H., "Proceedings 1st International Congress on Phosphorus Compounds", p. 107. IMPHOS, Rabat, 1977.
14. Kanazawa, T., Umegaki, T., Wasai, E., *Chem. Lett.*, 817 (1974).
15. Chrétien, Kohlmuller, R., Pascal, P., y Rollet, A.-P., "Nouveau Traité de Chimie Minérale" (P. Pascal, Ed.), Vol. II, p. 708. Masson et Cie, Paris, 1966.

IV. CARACTERIZACION DE LOS SOLIDOS

IV. CARACTERIZACION DE LOS SOLIDOS

IV.1. CARACTERIZACION ESTRUCTURAL

IV.1.1. ANALISIS POR DIFRACCION DE RAYOS X (DRX).

IV.1.1.1. INTRODUCCION

La difracción de rayos X es una técnica imprescindible para la caracterización estructural de los sólidos y constituye el principal, y más tradicional, procedimiento de análisis e identificación de compuestos y fases cristalinas en los sólidos.

La única limitación que presenta esta técnica se debe a la necesidad de que en las muestras exista un "orden a larga distancia", por lo que las muestras o fases amorfas presentes en éstas no se detectan, y no puede obtenerse ninguna información de las mismas. Existen técnicas capaces de soslayar este inconveniente, como la RMN de sólidos, aunque en esta Memoria no se presentan datos de dicha técnica.

Por último, hay que resaltar el hecho de que la difracción de rayos X proporciona una información de toda la masa del sólido. Sin embargo, las reacciones catalizadas se llevan a cabo en la superficie, por lo que deben tenerse ciertas precauciones cuando se interpreten los resultados.

La identificación de los sólidos sintetizados en el capítulo anterior, se ha realizado por comparación de sus bandas de difracción con las recogidas en los archivos JCPDS (1).

IV.1.1.2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Para el análisis de las especies se han preparado las muestras semiorientadas. Para ello, tras ser pulverizadas en un mortero de ágata, se han colocado en un portamuestras y se han presionado hasta que la superficie que queda expuesta a la radiación esté completamente plana.

Los diagramas de difracción de rayos X han sido registrados utilizando un difractómetro Siemens D 500 con radiación $\text{CuK}\alpha$, voltaje de 35 KV, intensidad 20 mA, y velocidad de barrido de 2° (2θ) por minuto, normalmente entre $2\theta=2$ y $2\theta=80$.

IV.1.1.3. RESULTADOS

IV.1.1.3.1. ORTOFOSFATOS DE MAGNESIO

IV.1.1.3.1.1. CARACTERIZACION DE ORTOFOSFATOS DE MAGNESIO COMERCIALES.

Los difractogramas del sólido $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, denominado MgP_C , a diferentes temperaturas de calcinación se dan en la figura IV.1.1.1. El sólido no calcinado presenta bandas que corresponden a $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS 33-878). Como puede observarse en la figura, el sólido es amorfo a 393, 623 y 773 K. Cuando se calcina a 923 y 1073 K, tiene estructura de $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, fase farringtonita (JCPDS 33-876).

Tabla IV.1.1.1. Espaciados e intensidades tabulados para $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ farringtonita (JCPDS 33-876).

| d (Å) | I | d (Å) | I | d (Å) | I | d (Å) | I | d (Å) | I |
|--------|-----|--------|----|--------|----|--------|----|--------|---|
| 5.5728 | 10 | 2.5331 | 22 | 1.9078 | 2 | 1.5981 | 1 | 1.3946 | 1 |
| 4.3574 | 30 | 2.4976 | 23 | 1.8954 | 7 | 1.5622 | 10 | 1.3796 | 1 |
| 4.3116 | 24 | 2.4137 | 32 | 1.8593 | 7 | 1.5503 | 1 | 1.3722 | 1 |
| 4.1166 | 30 | 2.3220 | 8 | 1.8278 | 9 | 1.5375 | 11 | 1.3640 | 1 |
| 4.0756 | 28 | 2.2395 | 5 | 1.8108 | 1 | 1.5103 | 6 | 1.3509 | 1 |
| 3.8532 | 84 | 2.2225 | 4 | 1.7863 | 3 | 1.5026 | 6 | 1.3269 | 1 |
| 3.7926 | 6 | 2.1776 | 3 | 1.7755 | 8 | 1.4911 | 2 | 1.3179 | 1 |
| 3.6571 | 28 | 2.1581 | 1 | 1.7225 | 7 | 1.4782 | 2 | 1.2768 | 1 |
| 3.6184 | 6 | 2.1245 | 22 | 1.6975 | 4 | 1.4676 | 1 | 1.2744 | 3 |
| 3.4420 | 100 | 2.1081 | 9 | 1.6919 | 10 | 1.4587 | 1 | 1.2515 | 3 |
| 3.1950 | 14 | 2.0676 | 10 | 1.6863 | 1 | 1.4489 | 3 | 1.2065 | 1 |
| 2.9920 | 21 | 2.0604 | 8 | 1.6725 | 1 | 1.4367 | 4 | 1.1855 | 1 |
| 2.8967 | 4 | 2.0419 | 13 | 1.6397 | 7 | 1.4247 | 1 | 1.1683 | 1 |
| 2.7902 | 16 | 1.9864 | 2 | 1.6094 | 3 | 1.4042 | 1 | 1.1580 | 1 |
| 2.7638 | 3 | 1.9257 | 3 | | | | | | |

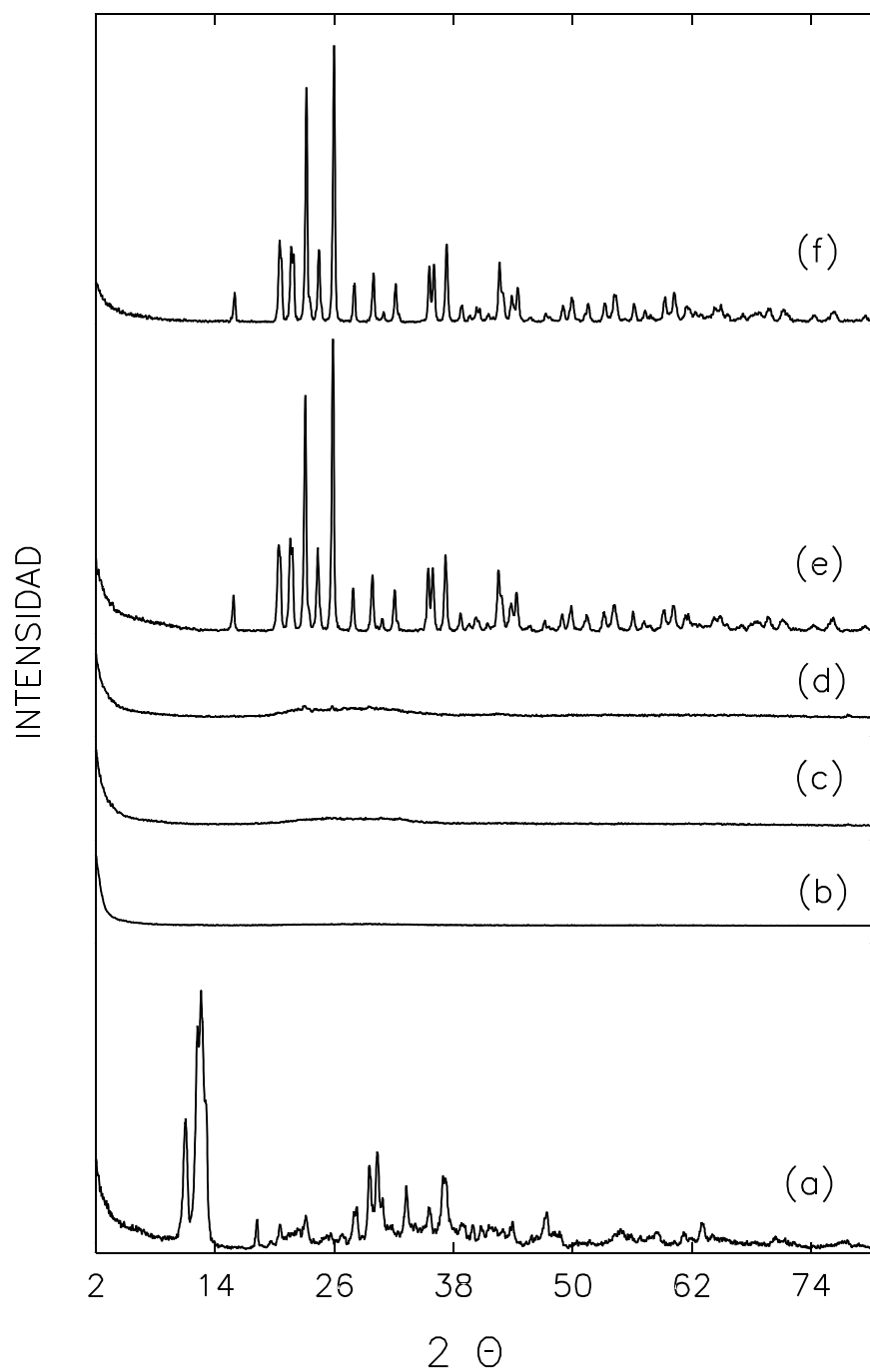


Figura IV.1.1.1
Difractogramas para el sólido MgP_c sin calcinar (a)
y calcinado a 393 (b), 623 (c), 773 (d), 923 (e) y 1073 K (f).

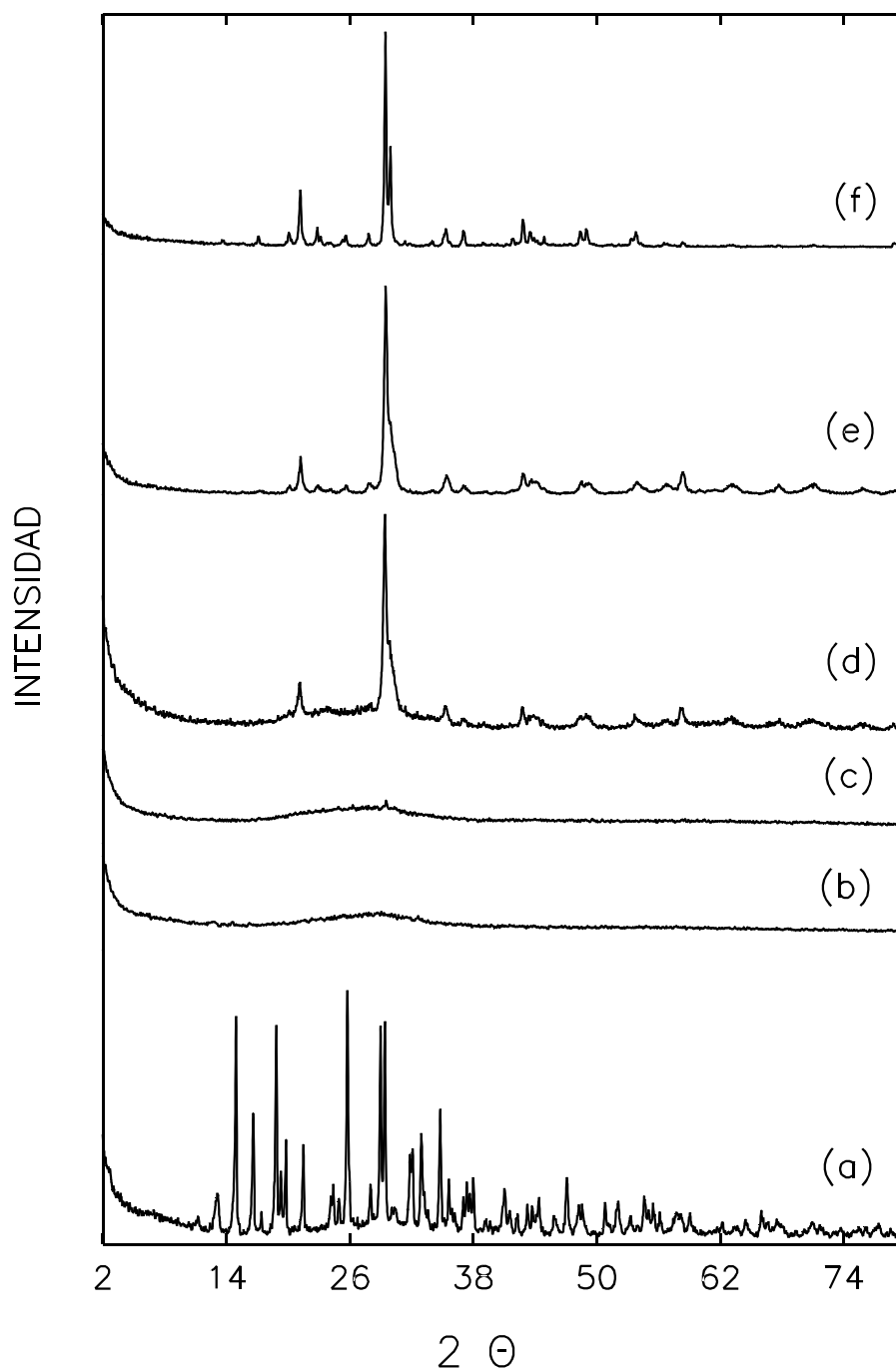


Figura IV.1.1.2
Difractogramas para el sólido MgPP_c sin calcinar (a)
y calcinado a 393 (a), 623 (c), 773 (d), 923 (e) y 1073 K (f).

Según los datos de la ficha JCPDS 33-876, este sólido pertenece al sistema monoclinico, al grupo espacial $P2_1/n(14)$ con $a_0=7.5995$, $b_0=8.2355$ y $c_0=5.0762$. En la tabla IV.1.1.1 se dan los espaciados e intensidades del estándar.

Así, por ejemplo, para el sólido MgP_C calcinado a 1073 K se han obtenido los siguientes valores ($2\theta, d, I$) para las principales difracciones: (25.97,3.428,100), (23.19,3.832,82.9), (20.49,4.332,29.6), (37.31,2.408,29.4), (24.47,3.635,27.1), (21.68,4.095,27.0), (21.91,4.054,25.3), (20.66,4.296,23.7), (42.64,2.119,22.1), (35.58,2.521,21.3), (36.03,2.491,20.9), etc. Como puede comprobarse existe una buena concordancia con los datos de la JCPDS.

Los difractogramas del sólido $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$, denominado $MgPP_C$, se dan en la figura IV.1.1.2. Efectivamente, el sólido no calcinado tiene una estructura $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ newberyita (JCPDS 35-780). Presenta los siguientes valores ($2\theta, d, I$): (25.75,3.457,100.0), (14.93,5.928,90.0), (29.40,3.035,87.9), (18.85,4.704,86.4), (28.97,3.079,86.1), (34.77,2.578,53.2), (16.61,5.332,51.7), (32.95,2.716,43.7), (19.79,4.481,41.3), (21.48,4.134,39.5), (32.09,2.787,37.8), (31.83,2.809,35.3), etc.

Tabla IV.1.1.2. Espaciados e intensidades tabulados para $\alpha-Mg_2P_2O_7$ (JCPDS 32-626).

| d (Å) | I | d (Å) | I | d (Å) | I | d (Å) | I | d (Å) | I |
|--------|-----|--------|----|--------|---|--------|---|--------|----|
| 6.3701 | 2 | 2.7959 | 1 | 2.0108 | 4 | 1.7701 | 2 | 1.6056 | 4 |
| 5.1009 | 3 | 2.6632 | 1 | 1.9797 | 1 | 1.7467 | 1 | 1.5888 | 2 |
| 4.3714 | 3 | 2.6206 | 4 | 1.9730 | 1 | 1.7363 | 1 | 1.5754 | 11 |
| 4.1499 | 25 | 2.5347 | 7 | 1.9533 | 1 | 1.7334 | 1 | 1.5521 | 1 |
| 3.8605 | 1 | 2.5237 | 12 | 1.9321 | 1 | 1.7109 | 4 | 1.5255 | 1 |
| 3.8067 | 3 | 2.4108 | 6 | 1.9257 | 1 | 1.6989 | 6 | 1.5221 | 2 |
| 3.7101 | 1 | 2.2985 | 1 | 1.9096 | 1 | 1.6814 | 1 | 1.5037 | 1 |
| 3.4919 | 3 | 2.2567 | 1 | 1.9069 | 1 | 1.6576 | 1 | 1.4824 | 2 |
| 3.1801 | 6 | 2.1490 | 4 | 1.8858 | 1 | 1.6410 | 2 | 1.4750 | 2 |
| 3.0073 | 100 | 2.1212 | 1 | 1.8729 | 6 | 1.6371 | 1 | 1.4697 | 4 |
| 2.9660 | 45 | 2.0994 | 13 | 1.8686 | 6 | 1.6248 | 5 | 1.4644 | 4 |
| 2.9299 | 3 | 2.0708 | 6 | 1.8509 | 8 | 1.6215 | 4 | 1.4545 | 1 |
| 2.8346 | 3 | 2.0531 | 3 | 1.7801 | 1 | 1.6139 | 5 | 1.4332 | 1 |

Este sólido, calcinado a 393 y 623 K, es amorfo, mientras que los sólidos calcinados a 773, 923 y 1073 K presentan una elevada cristalinidad que aumenta con la temperatura. Estos presentan estructura de pirofosfato de magnesio, $Mg_2P_2O_7$, en concreto la fase $\alpha-Mg_2P_2O_7$

(JCPDS 32-626). Según datos de la ficha, pertenece al sistema monoclinico, grupo espacial $P2_{1/n}(14)$, con $a_0=8.9124$, $b_0=8.290$ y $c_0=6.9492$. En la tabla IV.1.1.2 se dan los valores que aparecen en la ficha. Los valores experimentales ($2\theta, d, I$) de las difracciones de mayor intensidad son: (29.46, 3.029, 100.0), (29.94, 2.982, 48.0), (21.20, 4.188, 25.4), (42.80, 2.111, 13.5), (22.94, 3.874, 10.8), (48.41, 1.879, 10.0), (49.14, 1.852, 9.6), (53.80, 1.702, 9.4), (43.63, 2.073, 8.8), (27.84, 3.202, 8.4), etc.

IV.1.1.3.1.2. CARACTERIZACION DE LAS ESPECIES SEPARADAS EN LAS DISTINTAS ETAPAS DE LA SINTESIS SECUENCIAL, A PARTIR DE CLORURO DE MAGNESIO Y FOSFATO BISODICO.

El primer sólido obtenido por precipitación con NaOH de la disolución de Na_2HPO_4 y $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, denominado $MgP(Cl, Na, pH4)$, ha sido calcinado a diferentes temperaturas. La comparación de las bandas de difracción obtenidas con los JCPDS permite establecer que la especie mayoritaria es $Mg_3(PO_4)_2$ con distintos grados de hidratación (figura IV.1.1.3). A temperatura ambiente la especie más probable es $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ y a medida que aumenta la temperatura de calcinación, va observándose un menor grado de hidratación y un desmoronamiento de la estructura cristalina. Así, a temperaturas de calcinación de 473 K la especie parece ser $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 5H_2O$, y a 673 K se observa una pérdida notable de la cristalinidad con aparición de bandas que han sido atribuidas a la presencia de MgO. Los restos de cristalinidad que aparecen son debidos a la presencia de NaCl ($2\theta=27.2, 31.7, 45.4$) que aparecerán en todos los sólidos, especialmente en los que no han sido lavados, y que se forma también a partir de los reactivos iniciales, como un subproducto de reacción.

El sólido anterior se dejó en reposo a $pH=9$ durante 24 horas, al cabo de las cuales el pH de la disolución había cambiado a $pH=4$; de nuevo se restableció el $pH=9$ y se obtuvo así el sólido denominado $MgP(Cl, Na)$. Los difractogramas de este sólido, a temperatura ambiente y calcinado a 673 K, aparecen en la figura IV.1.1.4. El restablecimiento del $pH=9$ supone un aumento del grado de hidratación respecto del sólido $MgP(Cl, Na, pH4)$. La especie predominante en este sólido es $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$ que también es la especie que caracterizan Bakaev *et al.* (2) en un proceso de síntesis similar al nuestro. Como en el caso del sólido $MgP(Cl, Na, pH4)$, también aquí la calcinación a 673 K supone una pérdida grande de la cristalinidad, apreciándose tan sólo las bandas de difracción correspondientes a NaCl.

Cuando el sólido $MgP(Cl, Na)$ se lava con agua (10 mL/g sólido) sobre el filtro se obtiene el sólido $MgP(Cl, Na, l)$. En cambio, si se somete a calefacción en agua entre 323-343 K durante 6 horas se obtiene el sólido $MgP(Cl, Na, \Delta)$. Ambos sólidos han sido calcinados a diferentes

temperaturas, y los difractogramas obtenidos se dan en las figuras IV.1.1.5

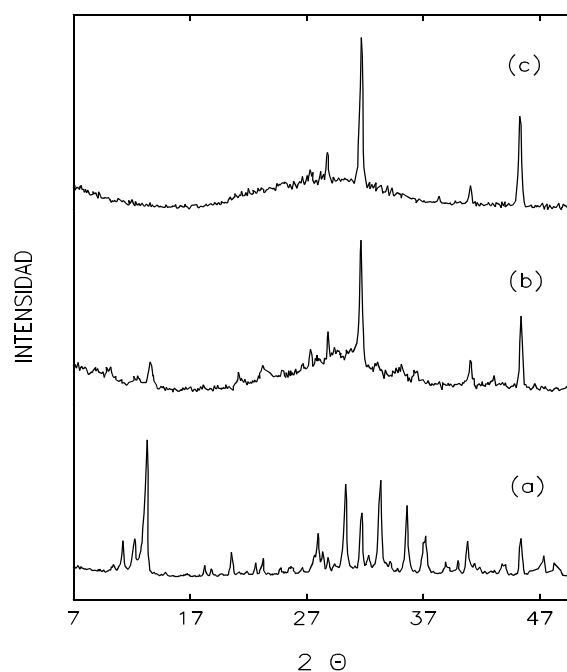


Figura IV.1.1.3

Difractogramas del sólido $\text{MgP}(\text{Cl}, \text{Na}, \text{pH}4)$ sin calcinar (a) y calcinado a 473 (b) y 673 K (c).

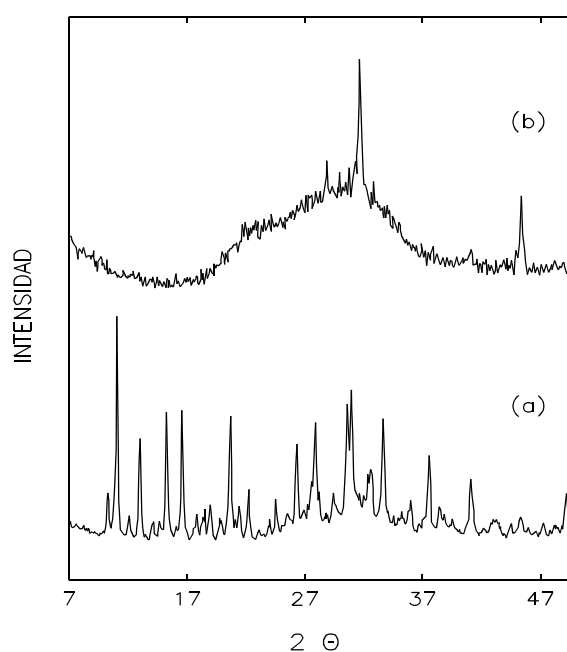


Figura IV.1.1.4

Difractogramas del sólido $\text{MgP}(\text{Cl}, \text{Na})$ sin calcinar (a) y calcinado a 673 K (b).

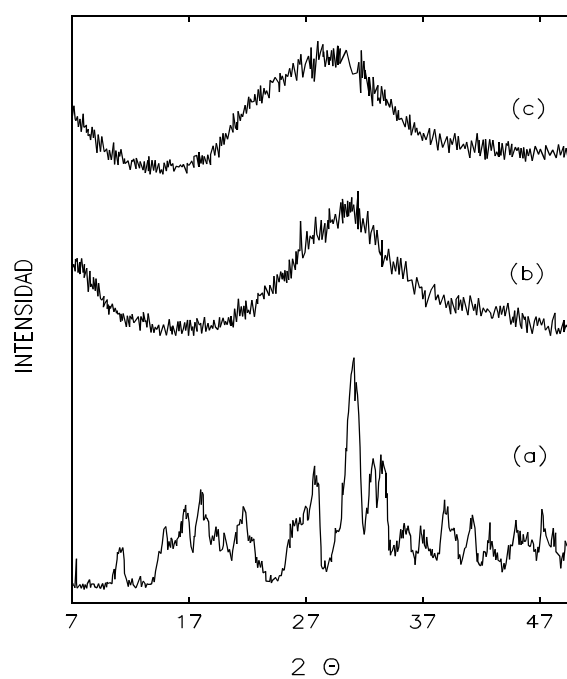


Figura IV.1.1.5

Difractogramas del sólido $\text{MgP}(\text{Cl}, \text{Na}, \text{I})$ sin calcinar (a) y calcinado a 473 (b) y 673 K (c).

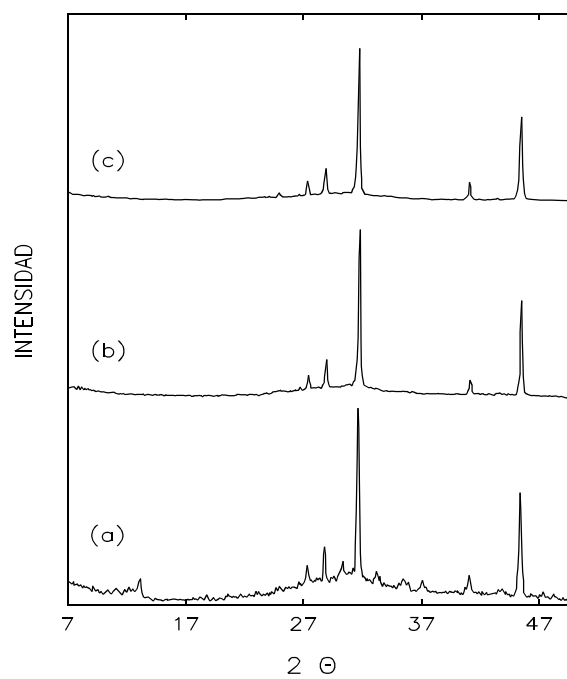


Figura IV.1.1.6

Difractogramas del sólido $\text{MgP}(\text{Cl}, \text{Na}, \Delta)$ sin calcinar (a) y calcinado a 473 (b) y 673 (c).

y IV.1.1.6. El sólido $\text{MgP}(\text{Cl},\text{Na},\text{l})$ no calcinado, es un sólido cristalino que puede ser identificado como $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$. El tratamiento de lavado no parece modificar sustancialmente las especies presentes. Cuando se calcina a 473 y 673 K se observa una pérdida de cristalinidad (ya incluso a 473 K), y el efecto es tan intenso en este caso que no aparecen las bandas residuales de NaCl ni a 473 ni a 673 K. El calentamiento prolongado a 323-343 K, en agua, del sólido $\text{MgP}(\text{Cl},\text{Na})$ ejerce sobre él un doble efecto (sólido $\text{MgP}(\text{Cl},\text{Na},\Delta)$). Hay una pérdida del grado de hidratación. En este caso el difractograma coincide con el de $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, el mismo que se obtenía con el sólido $\text{MgP}(\text{Cl},\text{Na},\text{pH4})$ a temperatura ambiente, pero es evidente que posee una menor cristalinidad. Por otro lado, el NaCl que aparece con gran intensidad denota que debe ser intersticial, pues un tratamiento como al que ha sido sometido el sólido debería haberlo eliminado bastante si éste fuese superficial o formase estructuras independientes. Ya a 473 K sólo aparecen restos de MgO y NaCl, con un fuerte desmoronamiento de la estructura cristalina. Este efecto se acusa aún más cuando el sólido se calcina a 673 K.

El compuesto $\text{NaMgP}(\text{Cl},\text{Na},\Delta\text{C})$ se ha obtenido por adición de Na_2CO_3 (1:1 molar respecto al fosfato) y calefacción en agua a temperatura de 323-343 K, con agitación durante 6 horas. Posteriormente se ha calcinado el sólido a diferentes temperaturas. Los difractogramas correspondientes se dan en la figura IV.1.1.7. Cuando se analiza el difractograma del sólido sin calcar se encuentra que consiste en una mezcla compleja de especies. Así, por comparación con los valores 2θ JCPDS, se ha detectado la presencia de $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($2\theta=13.4$), NaCl, y clorocarbonatos del tipo $\text{Na}_3\text{Mg}(\text{CO}_3)_2\text{Cl}$ ($2\theta=11.1, 18.0, 27.5, 31.2, 33.0, 33.9, 36.0, 37.7, 42.4$). Es posible la existencia de hidrofosfatos de magnesio $\text{Mg}_2\text{PO}_4\text{OH}$ y carbonatos, pero no es posible confirmarlo debido a que el difractograma no está perfectamente definido. Leofanti *et al.* (3) han descrito, recientemente, la formación de clorocarbonatos básicos de magnesio al tratar MgO (usado como soporte) con disoluciones de HCl o cloruros de metales, como Ru y Au (empleados en la deposición de estos metales). Cuando se somete a calcinación de 473 y 573 K, las bandas que aparecen son correspondientes a la presencia de $\text{Na}_3\text{Mg}(\text{CO}_3)_2\text{Cl}$, y las posibles especies de fosfato de magnesio se han transformado en amorfas. Este hecho no es sorprendente, a la vista de los cambios observados en los fosfatos anteriores a estas temperaturas. Un cambio estructural muy interesante comienza a insinuarse a bajas temperaturas de calcinación y se confirma entre 673 K y 773 K. A 673 K aún permanece la especie $\text{Na}_3\text{Mg}(\text{CO}_3)_2\text{Cl}$, pero empiezan a insinuarse la formación de $\alpha\text{-NaMgPO}_4$ y un fosfato-carbonato del tipo $\text{Na}_3\text{MgPO}_4(\text{CO}_3)$ ($2\theta=24.3, 26.6, 33.6$), que comienza a manifestarse a temperaturas inferiores. En el difractograma que aparece a 773 K estas especies han desaparecido y tan sólo aparecen las bandas correspondientes a NaCl y $\alpha\text{-NaMgPO}_4$ ($2\theta=24.1, 26.4, 33.5, 35.1, 49.0$). También se distinguen bandas correspondientes a MgO. Curiosamente éste es el primer sólido que

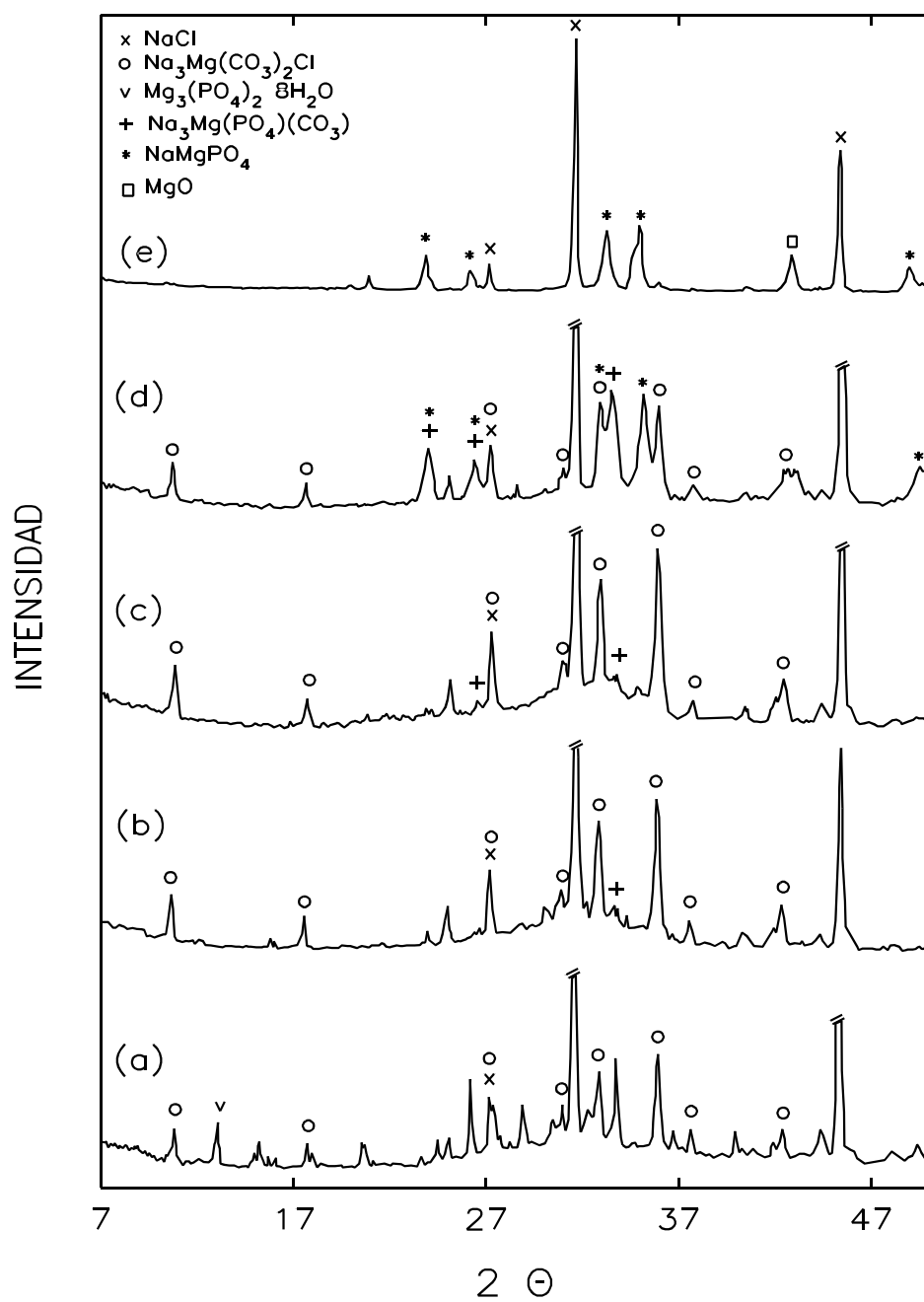


Figura IV.1.1.7
Difractogramas del sólido $\text{NaMgP}(\text{Cl}, \text{Na}, \Delta\text{C})$ sin calcinar (a)
y calcinado a 473 (b), 573 (c), 673 (d) y 773 K (e).

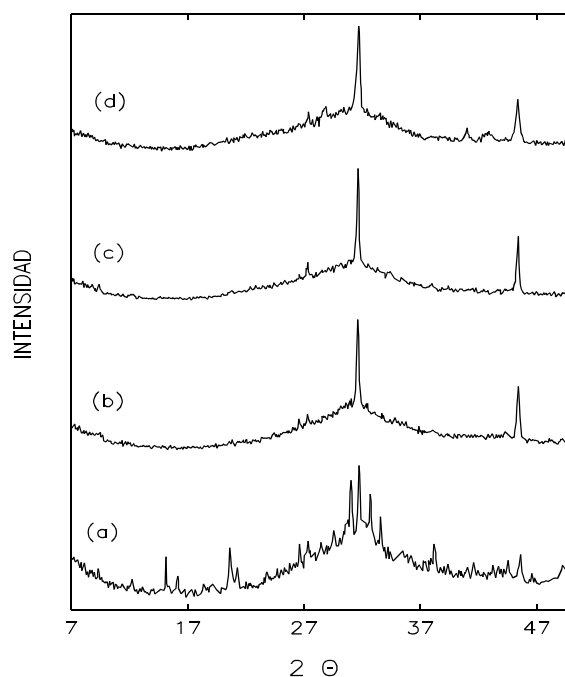


Figura IV.1.1.8
Difractogramas del sólido $\text{NaMgP}(\text{Cl}, \text{Na}, \Delta\text{C}, \text{l})$ sin calcinar (a)
y calcinado a 473 (b) y 673 K (c).

presenta cristalinidad, por encima de 473 K, en toda la serie estudiada. También aquí, como en los casos anteriores, el efecto de lavar el sólido $\text{NaMgP}(\text{Cl}, \text{Na}, \Delta\text{C})$ para convertirlo en $\text{NaMgP}(\text{Cl}, \text{Na}, \Delta\text{C}, \text{l})$ causa un efecto pernicioso sobre la cristalinidad (figura IV.1.1.8). El sólido $\text{NaMgP}(\text{Cl}, \text{Na}, \Delta\text{C}, \text{l})$, no calcinado, ya no presenta una cristalinidad comparable a la del sólido $\text{NaMgP}(\text{Cl}, \text{Na}, \Delta\text{C})$ precursor. En este difractograma ya no es posible apreciar con nitidez qué estructura de fosfato se conserva. Además a partir de 473 K ya no se aprecian más que las bandas correspondientes a NaCl. A 673 K el sólido, prácticamente, no presenta cristalinidad. El efecto generalizado que se observa sobre la pérdida de cristalinidad en todos los sólidos cuando se someten a calcinación a temperaturas por encima de 473 K, puede deberse al elevado grado de hidratación de los fosfatos caracterizados a temperatura ambiente. La eliminación de esa gran cantidad de agua provoca un desmoronamiento fuerte de la estructura cristalina y, en consecuencia, el sólido se hace microcristalino, por lo que su caracterización por Rayos X se hace dificultosa. Tan sólo el sólido $\text{NaMgP}(\text{Cl}, \text{Na}, \Delta\text{C})$ en el que se van formando especies $\alpha\text{-NaMgPO}_4$, a medida que aumenta la temperatura, se salva de este comportamiento.

Para comprobar cómo podían seguir afectándose estructuralmente estos sólidos con la temperatura, procedimos a calcinar el sólido $\text{MgP}(\text{Cl}, \text{Na})$ (al que todavía no se había adicionado

carbonato) y el sólido $\text{NaMgP}(\text{Cl}, \text{Na}, \Delta\text{C})$ hasta 1073 K, en aire. Los difractogramas obtenidos se dan en las figuras IV.1.1.9 y IV.1.1.10. Como puede observarse, estos sólidos experimentan transformación cuando se aumenta la temperatura de calcinación desde 773 K hasta 1073 K. En el caso del sólido $\text{MgP}(\text{Cl}, \text{Na})$ la especie predominante, a esta temperatura, parece ser el $\text{NaMg}_4(\text{PO}_4)_3$, junto con restos de NaCl . Sin embargo, en el sólido $\text{NaMgP}(\text{Cl}, \text{Na}, \text{C})$, al que ya se ha adicionado carbonato sódico, la especie predominante parece ser $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_2$ como consecuencia de la mayor abundancia de sodio en este sólido. También aparecen restos de MgO y NaCl .

El $\text{NaMgP}(\text{Cl}, \text{Na}, \Delta\text{C})$, calcinado a 773 K, presenta unas bandas de difracción correspondientes a NaCl muy intensas. Para eliminar el NaCl presente se procedió a lavar, abundantemente, con agua destilada este sólido hasta la total desaparición de iones Cl^- en el agua de lavado (precipitación con AgNO_3 0.1 N). El sólido, una vez seco, se denominó $\text{NaMgP}(\text{Cl}, \text{Na}, \Delta\text{C}, 773, \text{I})$. El difractograma obtenido para este sólido se da en la figura IV.1.1.11. Lo primero que se observa es que en esta ocasión el sólido sigue teniendo un alto porcentaje de cristalinidad, habiendo desaparecido en su totalidad las bandas de difracción correspondientes al NaCl . Comparando las bandas de difracción de este sólido con las de JCPDS hemos propuesto para él la fórmula de $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$, como especie mayoritaria. Este difractograma tiene gran similitud con el que presentaba el sólido $\text{MgP}(\text{Cl}, \text{Na})$ para el que propusimos la misma estructura. Parece ser, por tanto que, junto a la eliminación de cloruro sódico, durante el lavado tiene lugar la transformación de $\alpha\text{-NaMgPO}_4$ a $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$.

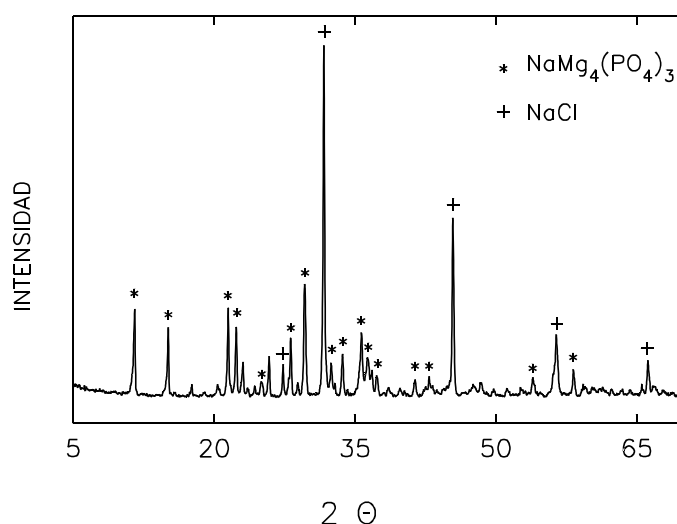


Figura IV.1.1.9

Difractograma del sólido $\text{MgP}(\text{Cl}, \text{Na})$ calcinado a 1073 K.

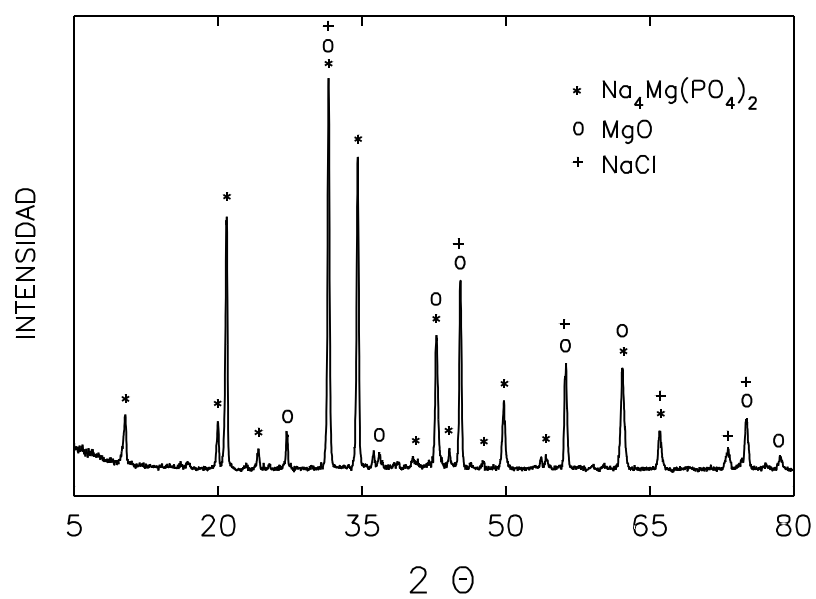


Figura IV.1.1.10
 Difractograma del sólido $\text{NaMgP}(\text{Cl},\text{Na},\Delta\text{C})$ calcinado a 1073 K.

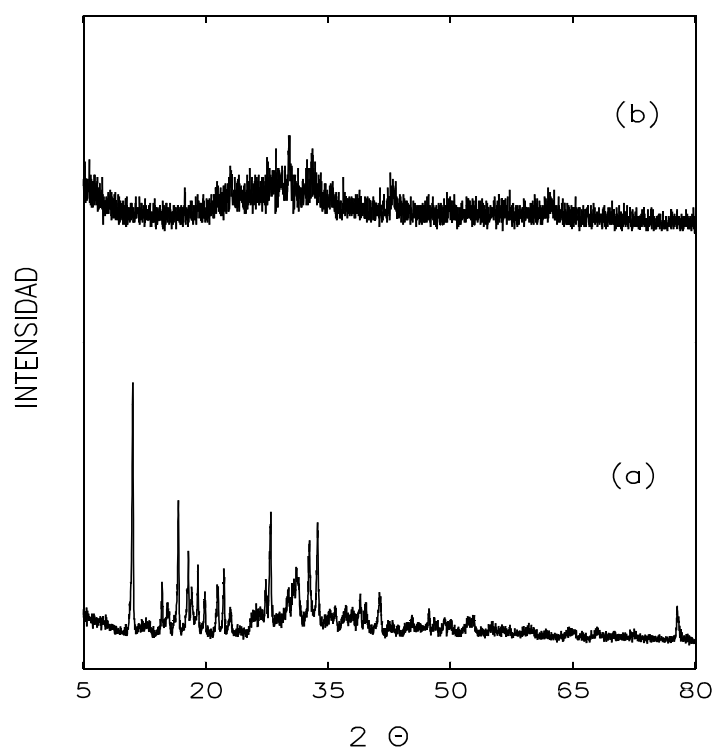


Figura IV.1.1.11
 Difractograma del sólido $\text{NaMgP}(\text{Cl},\text{Na},\Delta\text{C},773,\text{l})$ sin calcinar (a) y calcinado a 773 K (b).

Para comprobar si esta estructura se conserva después de la calcinación, volvimos a someter a 773 K el sólido lavado anteriormente. En la figura IV.1.1.11 se da el difractograma obtenido. Lo primero que se observa es una pérdida notable de cristalinidad, apareciendo unas bandas de difracción débiles. Las difracciones que aparecen a valores de 2θ : 32.98, 42.89 y 62.24 apuntan a la presencia de una forma de MgO periclase.

IV.1.1.3.1.3. CARACTERIZACION DE ESPECIES EN SOLIDOS SINTETIZADOS A PARTIR DE NITRATO DE MAGNESIO Y FOSFATO BISODICO.

En la figura IV.1.1.12 se dan los difractogramas obtenidos del sólido $\text{MgP}(\text{N},\text{Na})$. Éste, sin calcinar, presenta las bandas correspondientes a $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS 31-805). El sólido calcinado a 573 K es amorfo y únicamente parecen intuirse bandas de NaNO_3 . Cuando el sólido se calcina a 773 K existen bandas que pueden atribuirse a NaNO_3 , y aparecen bandas de MgO periclase. Sin embargo, el resto de las bandas no ha podido ser asignado. El sólido calcinado a 923 K presenta un difractograma similar, aunque ya no se observan bandas de NaNO_3 . Se produce un cambio importante al calcinar a 1073 K, apareciendo bandas correspondientes a $\text{NaMg}_4(\text{PO}_4)_3$ y a MgO periclase, muy intensas. También es posible la existencia de NaMgPO_4 , aunque no es posible confirmarlo.

Cuando el sólido anterior se somete a lavado, dando el $\text{MgP}(\text{N},\text{Na},\text{I})$, se obtienen los difractogramas de la figura IV.1.1.13. El sólido no calcinado consiste en $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$. Al calcinar éste a 773 K se hace amorfo, lo que indica la formación de $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, que no cristaliza hasta temperaturas superiores.

IV.1.1.3.1.4. CARACTERIZACION DE ESPECIES EN LOS SOLIDOS SINTETIZADOS A PARTIR DE CLORURO DE MAGNESIO Y ACIDO FOSFORICO.

En la figura IV.1.1.14 se dan los difractogramas del sólido $\text{MgP}(\text{Cl},\text{H})$ calcinado a varias temperaturas. El sólido sin calcinar no presenta un grado de cristalinidad muy elevado, distinguiéndose bandas que pueden asignarse a ortofosfatos del tipo $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, y también al NaCl. Cuando el sólido objeto de estudio se calcina a 773 K, pierde gran parte de su cristalinidad y tan sólo es posible distinguir claramente las bandas de NaCl. También aparecen bandas de pequeña intensidad correspondientes a MgO periclase. Por último, si el sólido se calcina a 923 K, aumenta su cristalinidad, y las bandas presentes se corresponden con las de $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ farringtonita y con las del NaCl. También es posible la existencia de MgO en pequeña proporción, ya que sus bandas solapan con las del ortofosfato.

En la figura IV.1.1.15 se dan los difractogramas para el sólido $\text{MgP}(\text{Cl},\text{H},\text{I})$. Su lavado

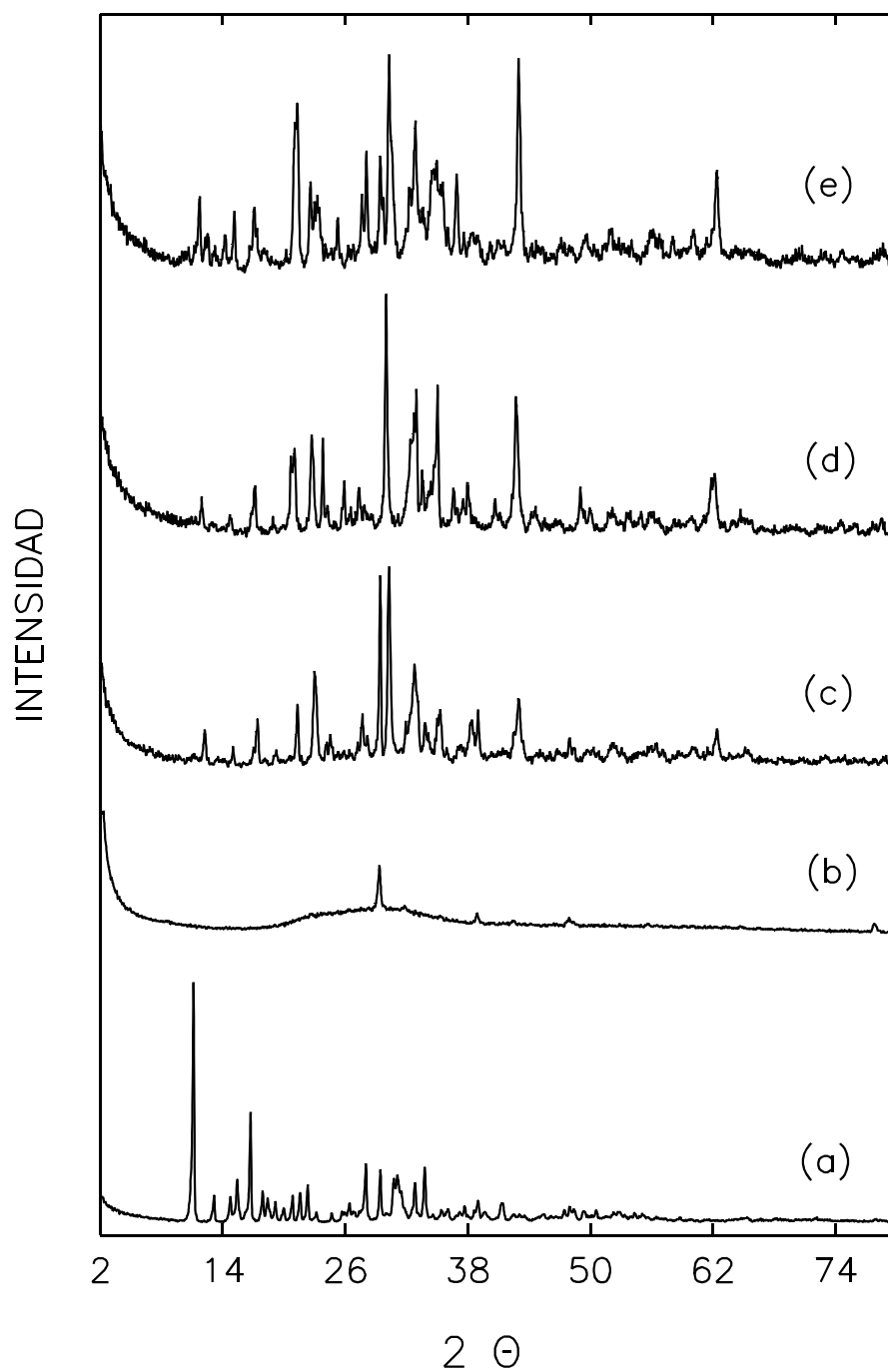


Figura IV.1.1.12

Difractogramas del sólido MgP(N,Na) sin calcinar (a) y calcinado a 573 (b), 773 (c), 923 (d) y 1073 K (e).

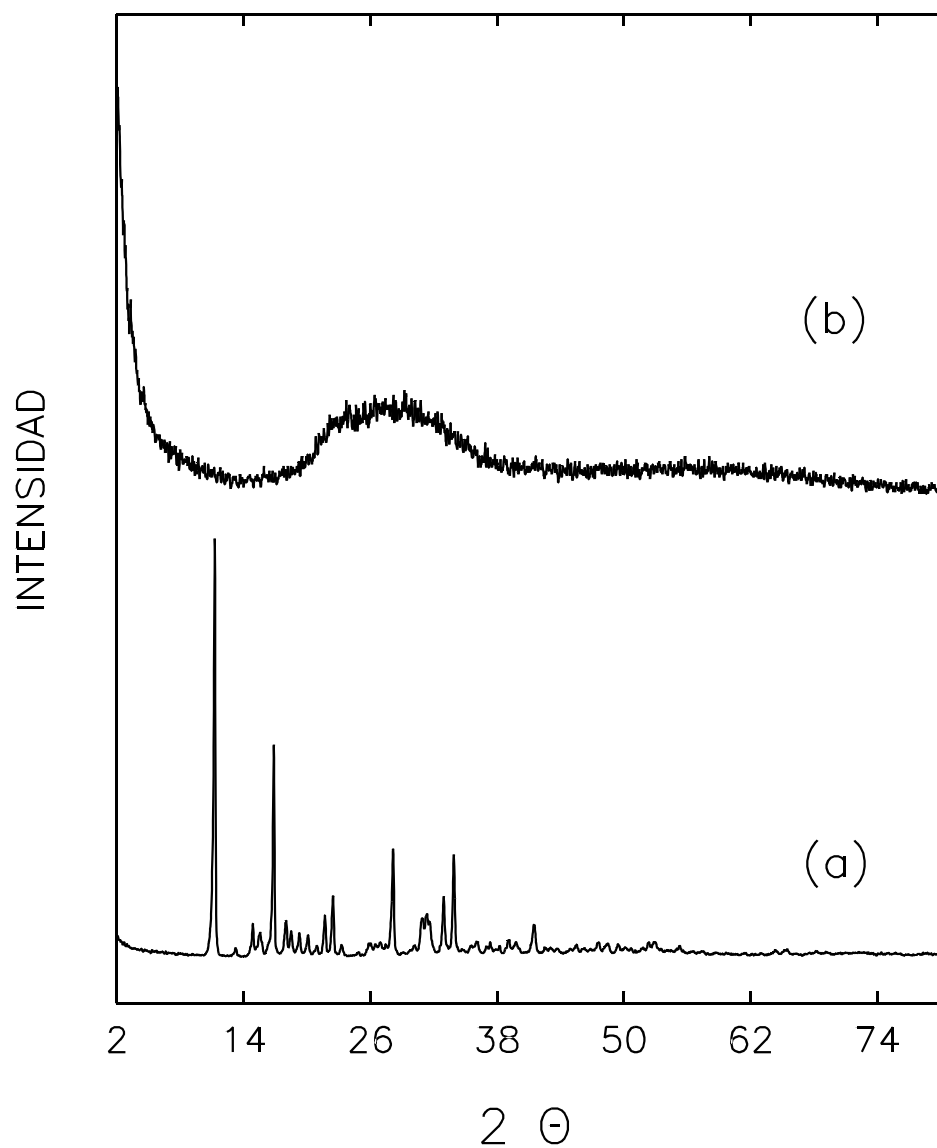


Figura IV.1.1.13
Difractogramas del sólido $\text{MgP}(\text{N}, \text{Na}, \text{I})$ sin calcinar (a) y calcinado a 773 K (b).

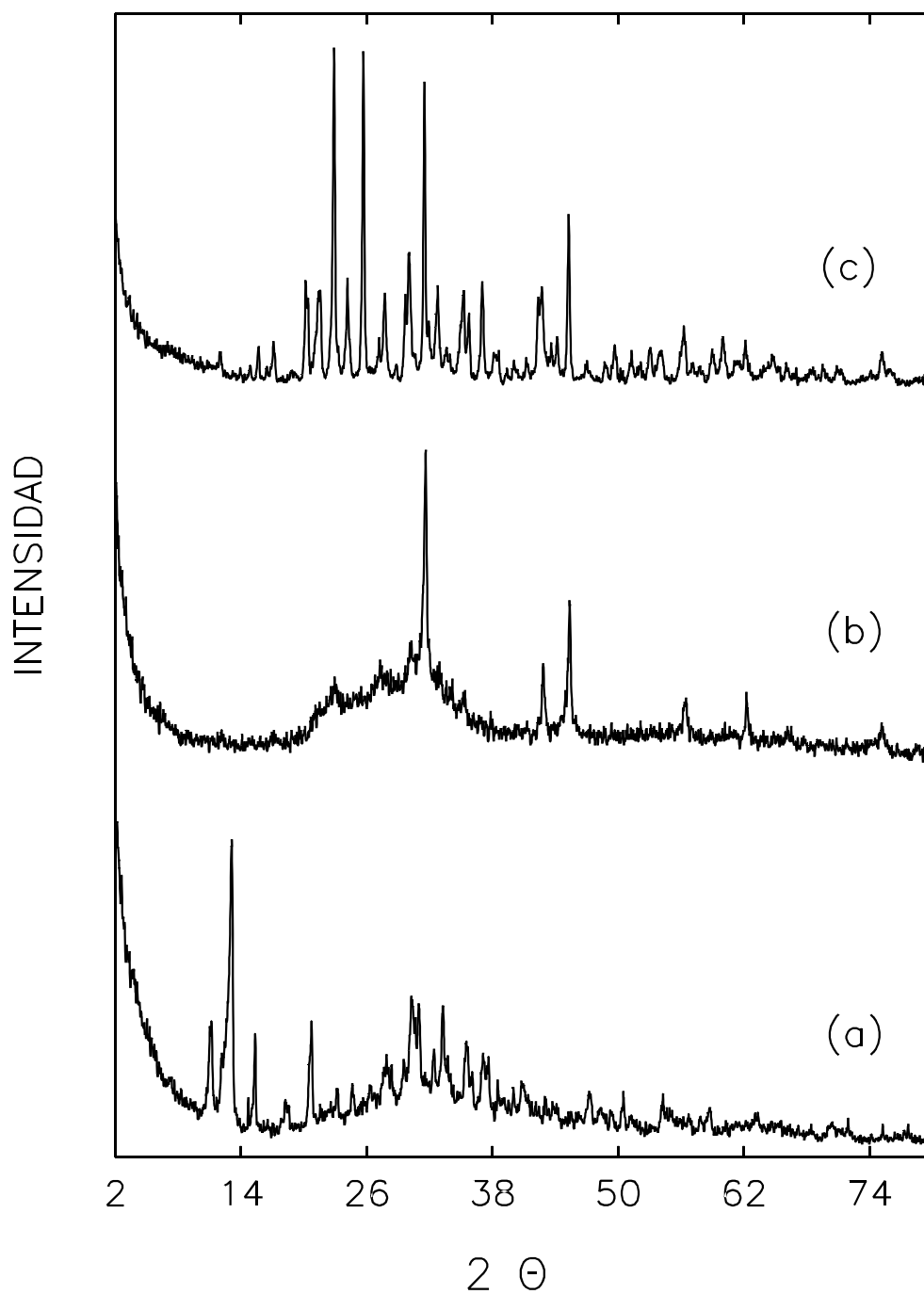


Figura IV.1.1.14

Difractogramas del sólido $\text{MgP}(\text{Cl},\text{H})$ sin calcinar (a) y calcinado a 773 (b) y 923 K (c).

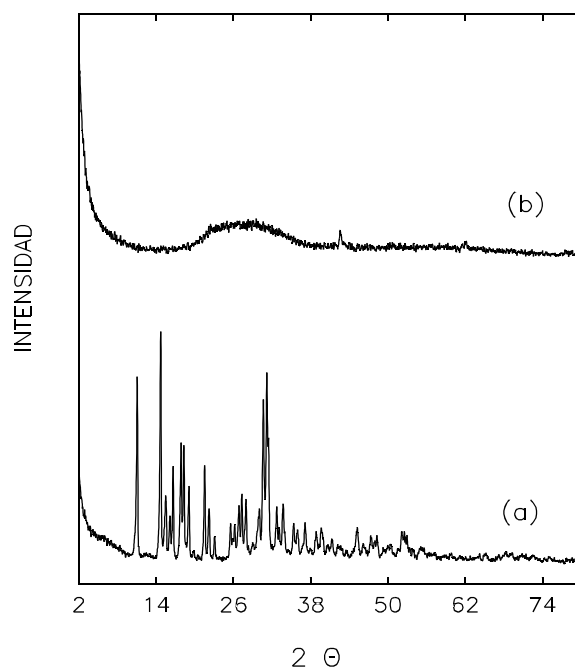


Figura IV.1.1.15

Difractogramas del sólido $\text{MgP}(\text{Cl},\text{H},\text{i})$ sin calcinar (a) y calcinado a 773 K (b).

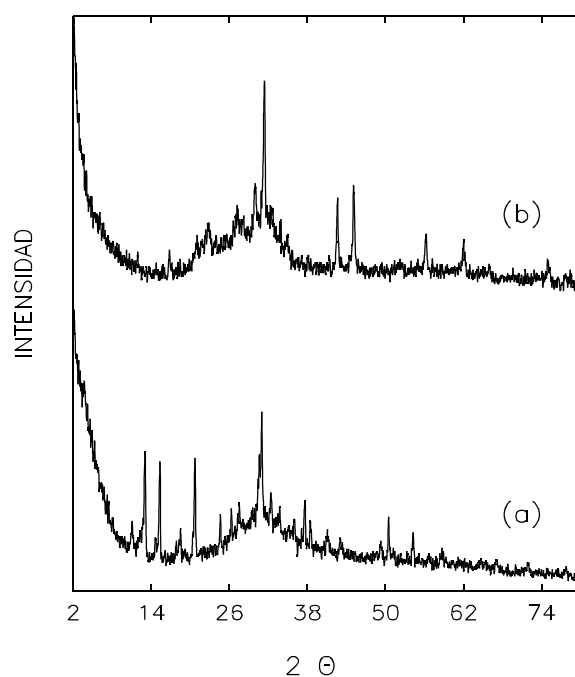


Figura IV.1.1.16

Difractogramas del sólido $\text{MgP}(\text{Cl},\text{H},\text{i})$ sin calcinar (a) y calcinado a 773 K (b).

con agua destilada produce un aumento, claro, del grado de cristalinidad caracterizándose, claramente, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS 31-805 y 35-186). Al calcinar el sólido a 773 K, se hace amorfo. Podrían asignarse dos bandas, insignificantes, al MgO .

Los difractogramas para el sólido lavado con alcohol isopropílico, $\text{MgP}(\text{Cl,H,i})$, se dan en la figura IV.1.1.16. Se obtiene un difractograma análogo al compuesto sin lavar, por lo que pueden hacerse consideraciones análogas.

En cuanto a los compuestos tratados con Na_2CO_3 , en la figura IV.1.1.17 se dan los difractogramas del sólido $\text{MgP}(\text{Cl,H,IC})$. La complejidad ha aumentado respecto al sólido no tratado. Tampoco es muy elevada la cristalinidad. Se observan bandas de $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ y NaCl . Aparecen otras bandas, algunas de las cuales podrían asignarse a Na_2CO_3 , y otras no han podido ser asignadas. Cuando el sólido se calcina a 773 K, aparecen bandas correspondientes a NaCl , Na_2CO_3 y MgO , principalmente, y otras que podrían asignarse a $\text{NaMg}_4(\text{PO}_4)_3$. El difractograma del sólido calcinado a 923 K es similar al de 773 K. Como puede apreciarse, el tratamiento con Na_2CO_3 produce un cambio apreciable en su composición tanto a 773 como a 923 K.

Cuando este sólido se lava con agua, $\text{MgP}(\text{Cl,H,IC,l})$, se produce, como en el caso anterior un cambio drástico en la estructura, aumentando el grado de hidratación, originando $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ (figura IV.1.1.18). Cuando este sólido se calcina a 773 K, como en aquél caso, se hace amorfo y tan sólo se insinúan pequeñas bandas de MgO .

Cuando el sólido tratado con Na_2CO_3 , se lava con isopropanol, dando lugar a $\text{MgP}(\text{Cl,H,IC,i})$, se obtienen los difractogramas de la figura IV.1.1.19. Son análogos a los del sólido sin lavar, por lo que pueden hacerse idénticas consideraciones.

IV.1.1.3.1.5. CARACTERIZACION DE ESPECIES EN LOS SOLIDOS SINTETIZADOS A PARTIR DE NITRATO DE MAGNESIO Y ACIDO FOSFORICO.

En la figura IV.1.1.20 se dan los difractogramas del $\text{MgP}(\text{N,H})$. El sólido sin calcinar presenta varias bandas sobre un fondo amorfo. Estas bandas pueden atribuirse a $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ y/o $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$. Cuando se calcina a 773 ó 923 K aparecen unas bandas muy intensas correspondientes a MgO periclase y también bandas de $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, NaMgPO_4 y $\text{NaMg}_4(\text{PO}_4)_3$. Este sólido presenta bastantes analogías con el $\text{MgP}(\text{N,Na})$.

Cuando este sólido se lava con agua (figura IV.1.1.21), $\text{MgP}(\text{N,H,l})$, se produce un aumento, al igual que en casos anteriores, de su grado de hidratación, dando lugar a $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$. Además, se obtiene un difractograma libre de bandas extrañas, probablemente debido a la redisolución de especies solubles que habían coprecipitado con el sólido o a cambios estructurales por hidrólisis. Incluso ha aumentado la cristalinidad. Cuando

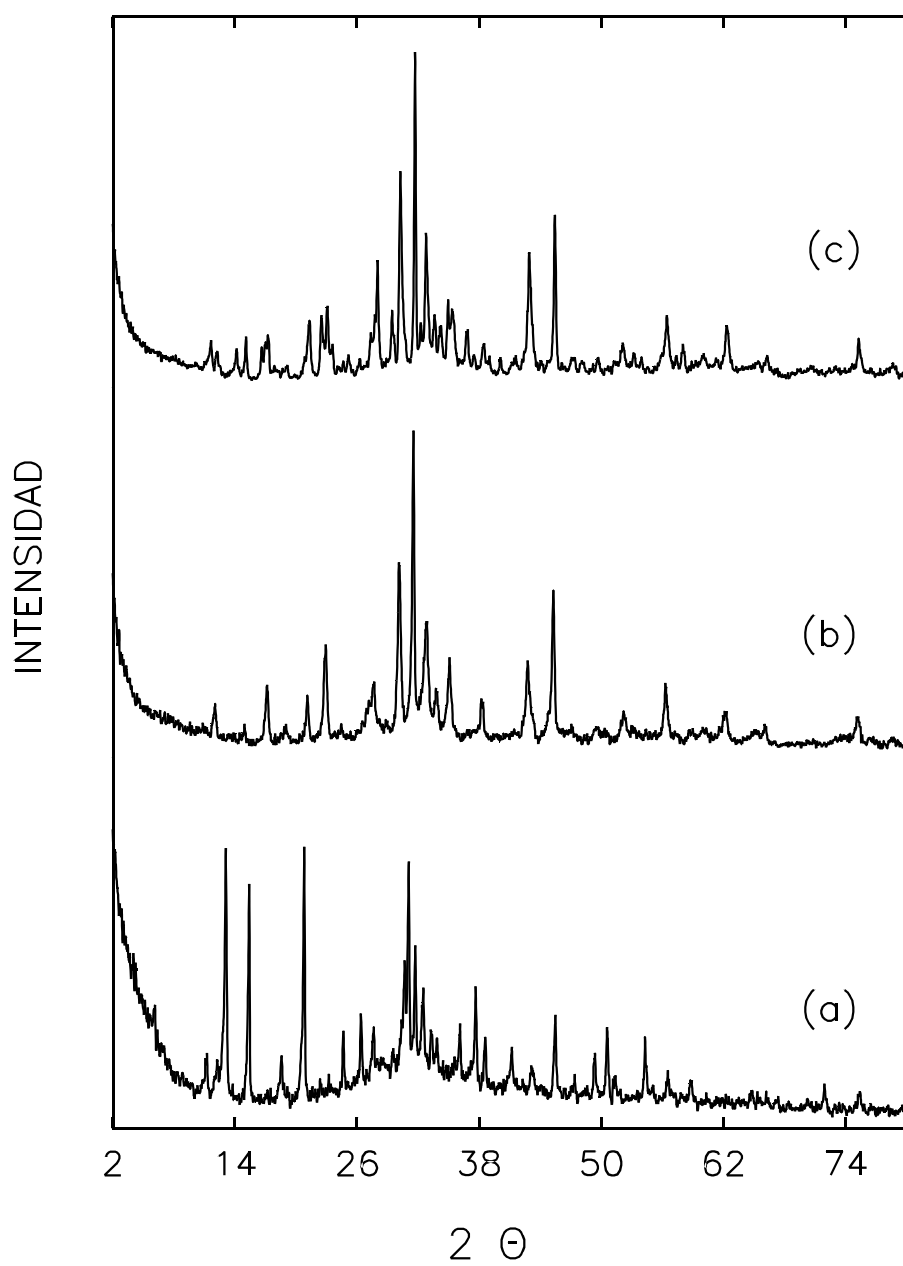


Figura IV.1.1.17

Difractogramas del sólido $\text{MgP}(\text{Cl}, \text{H}, \text{IC})$ sin calcinar (a) y calcinado a 773 (b) y 923 K (c).

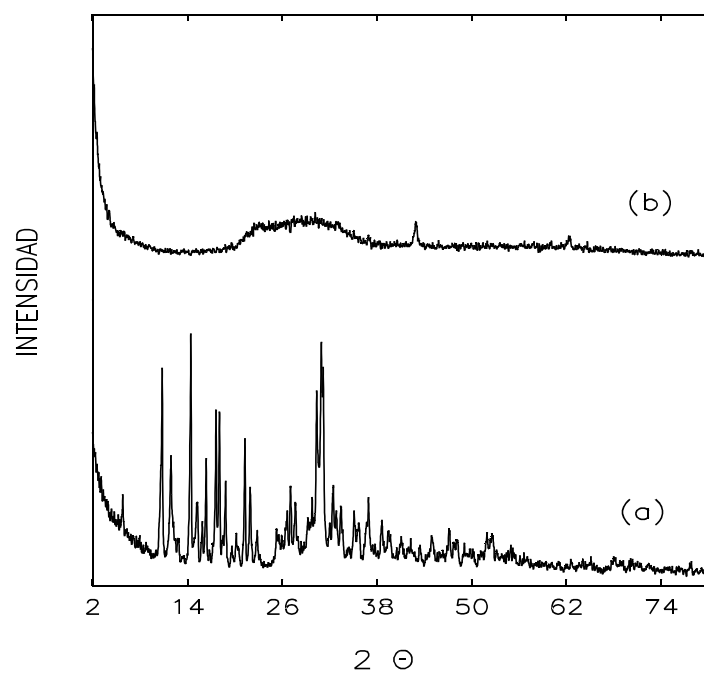


Figura IV.1.1.18

Difractogramas del sólido $\text{MgP}(\text{Cl}, \text{H}, \text{IC}, \text{I})$ sin calcinar (a) y calcinado a 773 K (b).

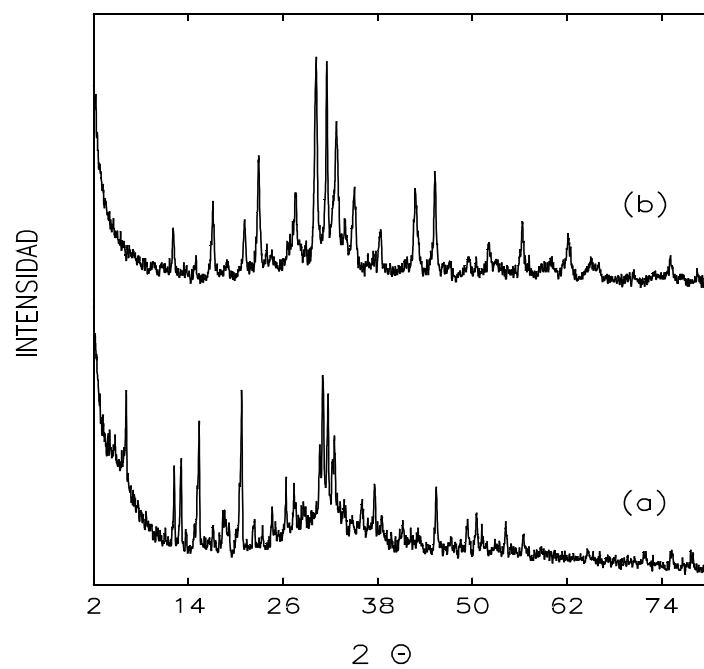


Figura IV.1.1.19

Difractogramas del sólido $\text{MgP}(\text{Cl}, \text{H}, \text{IC}, \text{i})$ sin calcinar (a) y calcinado a 773 K (b).

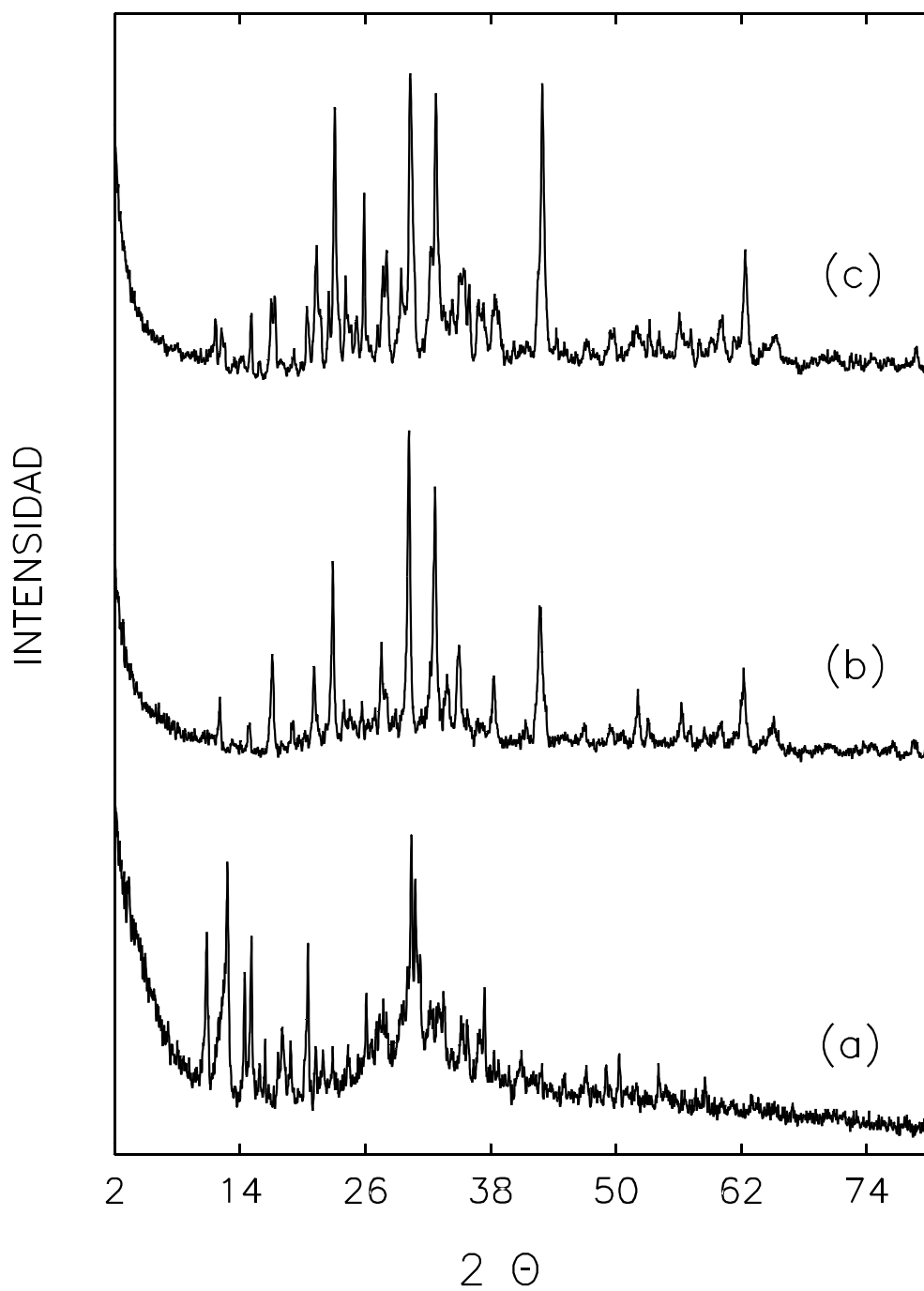


Figura IV.1.1.20

Difractogramas del sólido MgP(N,H) sin calcinar (a) y calcinado a 773 (b) y 923 K (c).

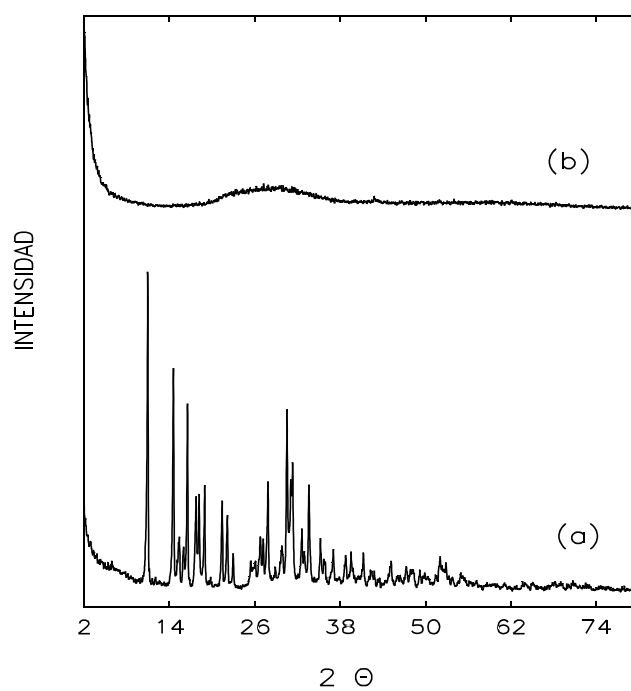


Figura IV.1.1.21

Difractogramas del sólido $\text{MgP}(\text{N,H,I})$ sin calcinar (a) y calcinado a 773 K (b).

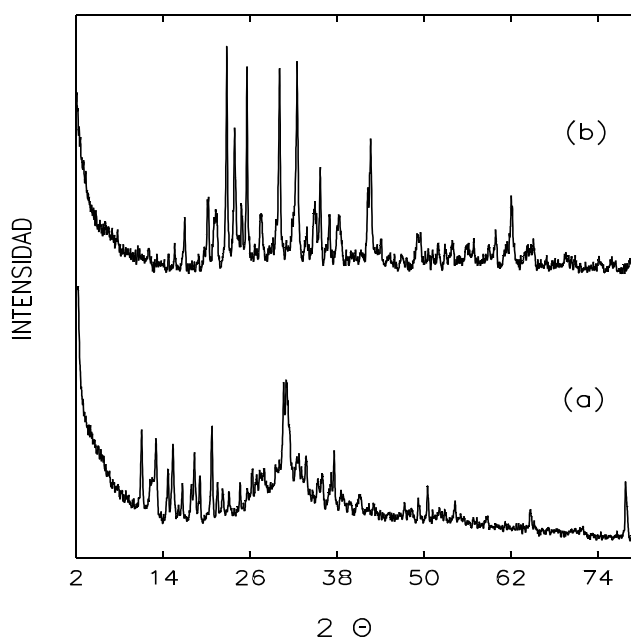


Figura IV.1.1.22

Difractogramas del sólido $\text{MgP}(\text{N,H,i})$ sin calcinar (a) y calcinado a 773 K (b).

este sólido se calcina a 773 K, se hace amorfo.

Cuando el sólido anterior se lava con isopropanol, sólido $\text{MgP}(\text{N,H,i})$, se obtienen difractogramas (figura IV.1.1.22) análogos a los del no lavado.

En cuanto a los sólidos tratados con Na_2CO_3 , el $\text{MgP}(\text{N,H,IC})$ presenta un difractograma (figura IV.1.1.23) en el que pueden distinguirse, principalmente, bandas de $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ y posibles residuos de nitratos. El sólido calcinado a 773 y 923 K presenta unas bandas muy intensas correspondientes a MgO periclase y también bandas de NaMgPO_4 (principalmente JCPDS 32-1119) y Na_2CO_3 . Se produce, en cierto modo, una estructura análoga, con las mismas especies presentes que en el sólido $\text{NaMgP}(\text{Cl,Na},\Delta\text{C})$, obtenido con MgCl_2 y Na_2HPO_4 precipitado con sosa y sometido a digestión con Na_2CO_3 .

De nuevo, cuando el sólido anterior se lava con agua, $\text{MgP}(\text{N,H,IC,l})$, se obtiene $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ (figura IV.1.1.24). Por calcinación a 773 K, se obtiene un sólido amorfo donde sólo pueden distinguirse bandas de MgO muy pequeñas. Cuando se calcina a 923 K presenta las bandas de $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ farringtonita y de MgO (éstas muy débiles).

Cuando el sólido tratado con Na_2CO_3 se lava con isopropanol, sólido $\text{MgP}(\text{N,H,IC,i})$, presenta los difractogramas mostrados en la figura IV.1.1.25. Es similar al sólido sin lavar, distinguiéndose, una vez calcinado a 773 K, bandas de NaMgPO_4 y MgO .

Hasta el momento, todos los sólidos sintetizados han sido precipitados con NaOH . Los no sometidos a tratamientos adicionales presentan, frecuentemente, una vez calcinados, especies consistentes en fosfatos mixtos de sodio y magnesio. Sin embargo, el tratamiento de lavado con agua destilada produce un cambio estructural importante, dando lugar a $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ y, tras calcinar, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$. Este hecho ha sido observado por otros autores (4,5) en compuestos análogos, en concreto $\text{MgKPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, habiendo encontrado que se disuelven en agua, con precipitación de $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$.

IV.1.1.3.1.6. CARACTERIZACION DE LOS SOLIDOS PRECIPITADOS CON OXIDO DE PROPILENO.

Los difractogramas de este sólido, $\text{MgP}(\text{Cl,H,op})$, se dan en la figura IV.1.1.26. Como puede observarse presenta una gran cristalinidad. Las bandas que presenta pueden asignarse a $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$. Cuando se calcina a 773 K, se hace amorfo.

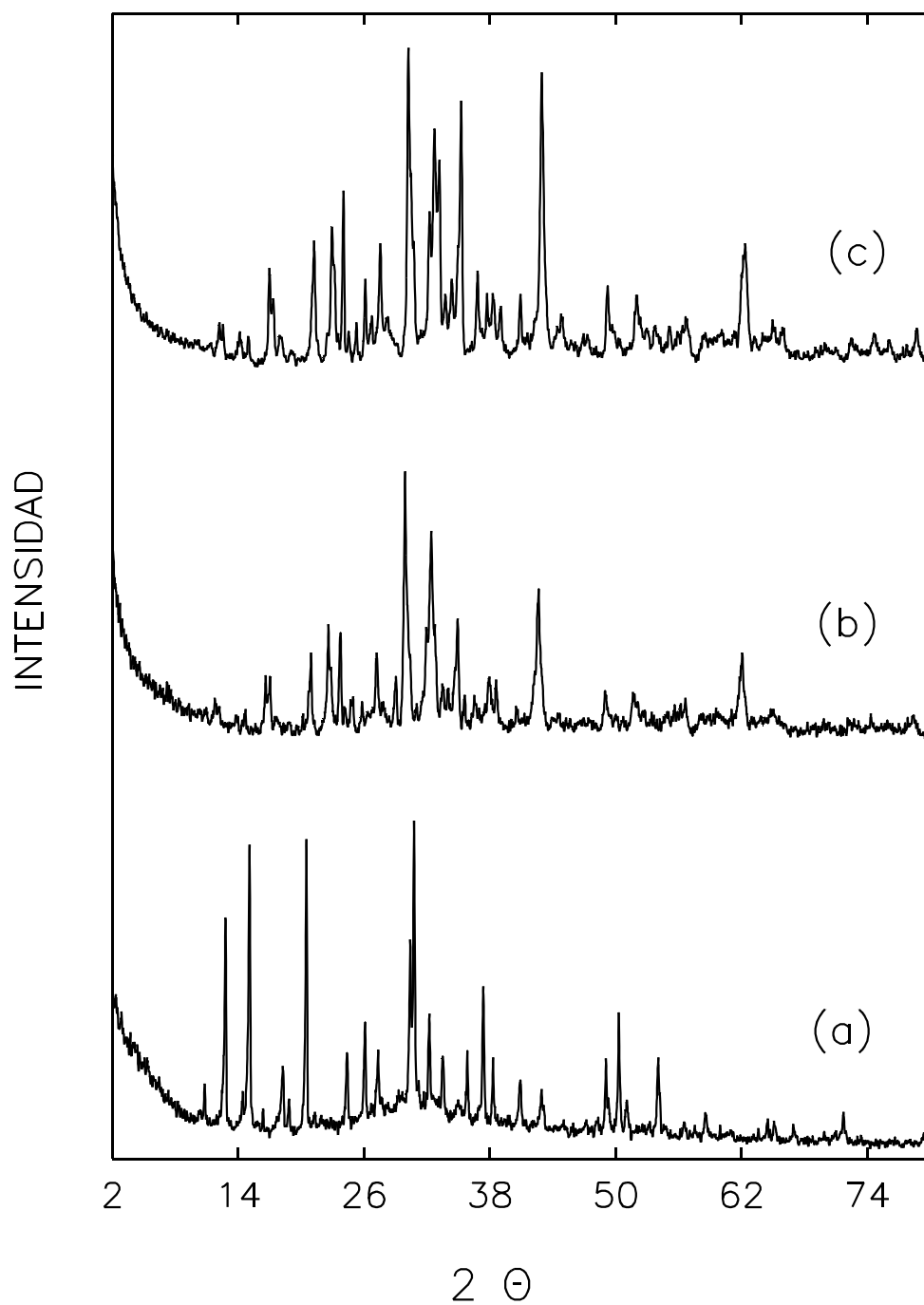


Figura IV.1.1.23

Difractogramas del sólido $\text{MgP}(\text{N,H,I,C})$ sin calcinar (a) y calcinado a 773 (b) y 923 K (c).

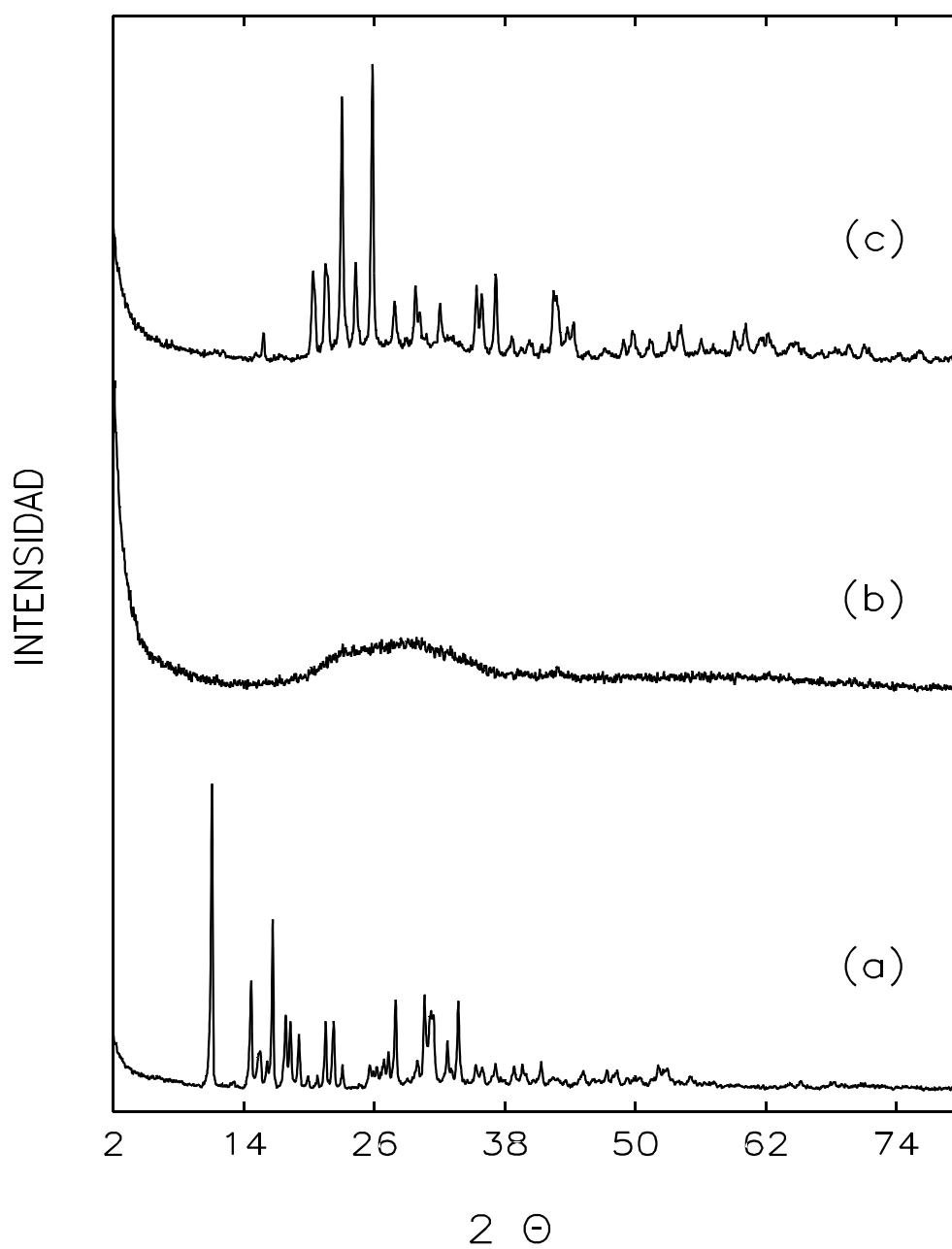


Figura IV.1.1.24
Difractogramas del sólido $\text{MgP}(\text{N,H,IC,l})$ sin calcinar (a) y calcinado a 773 (b) y 923 K (c).

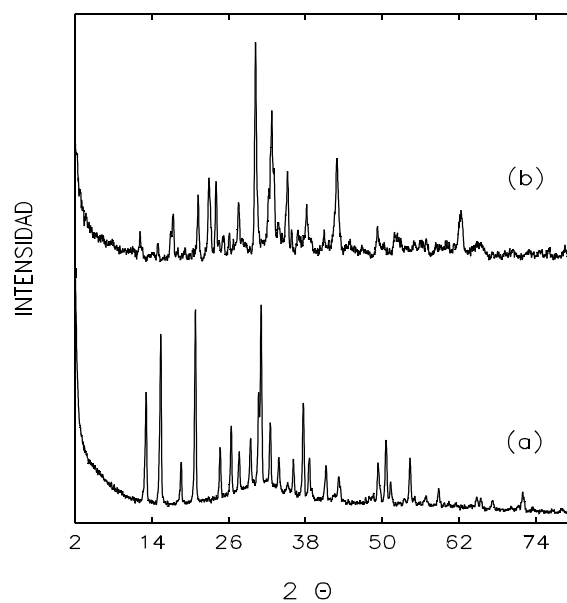


Figura IV.1.1.25

Difractogramas del sólido $\text{MgP}(\text{N,H,IC,i})$ sin calcinar (a) y calcinado a 773 K (b).

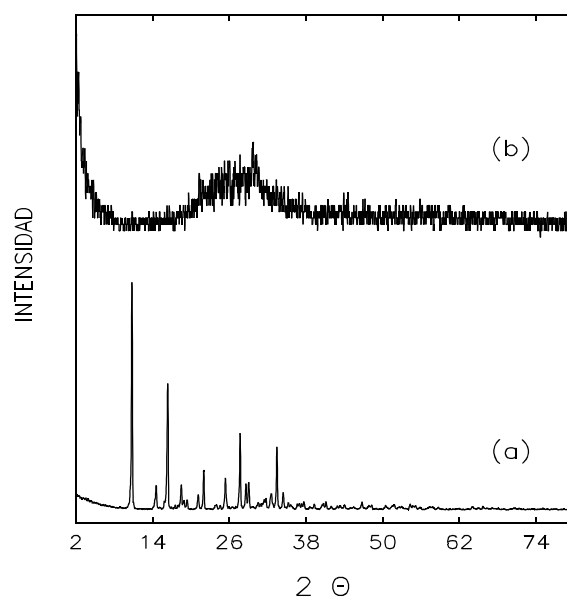


Figura IV.1.1.26

Difractogramas del sólido $\text{MgP}(\text{Cl,H,op})$ sin calcinar (a) y calcinado a 773 K (b).

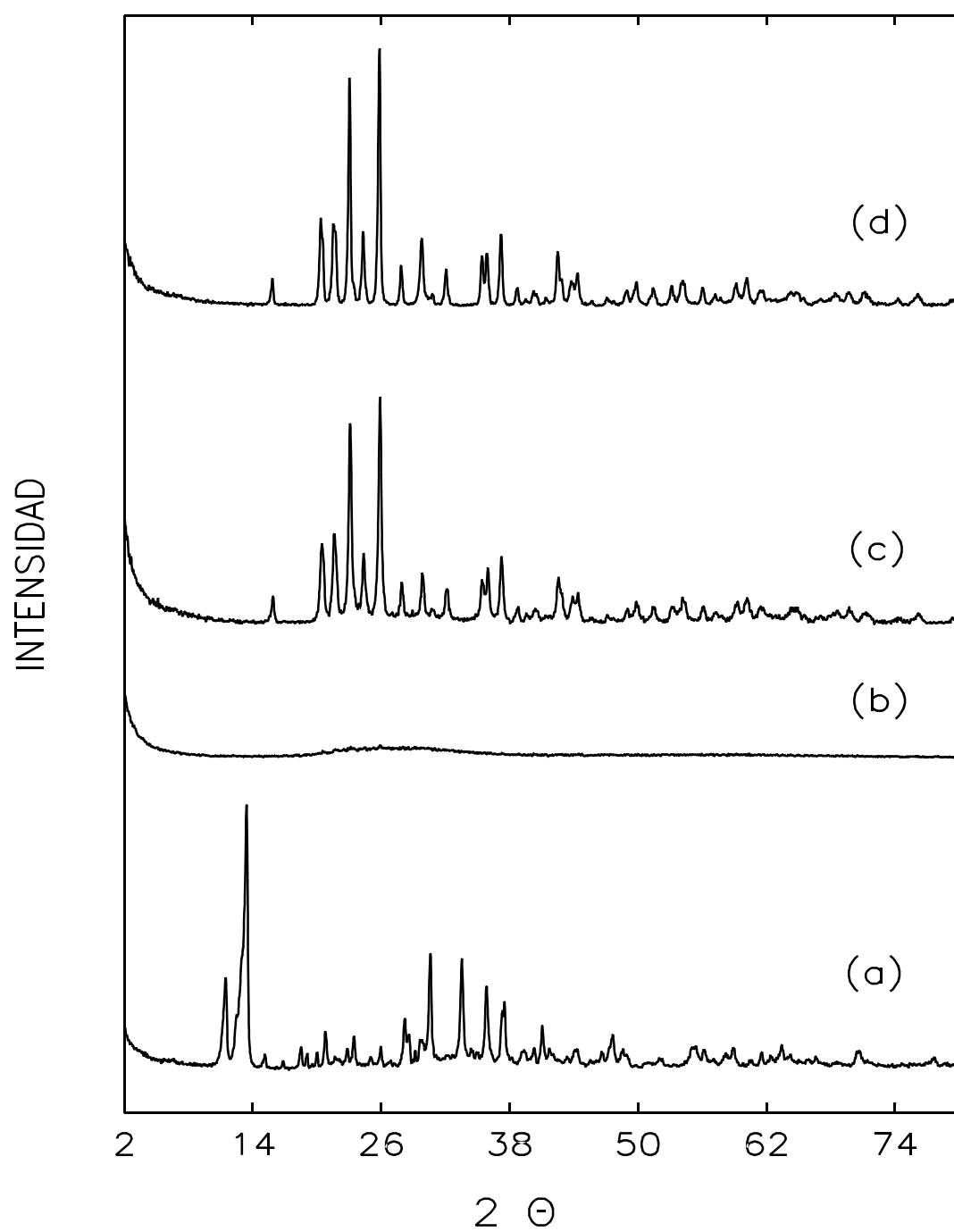


Figura IV.1.1.27
Difractogramas del sólido MgP(OH,H) sin calcinar (a)
y calcinado a 773 (b), 923 (c) y 1073 K (d).

IV.1.1.3.1.7. CARACTERIZACION DE ORTOFOSFATO DE MAGNESIO OBTENIDO A PARTIR DE HIDROXIDO DE MAGNESIO Y ACIDO FOSFORICO.

Este sólido fue denominado $\text{MgP}(\text{OH},\text{H})$. En la figura IV.1.1.27 se dan los difractogramas obtenidos. Estos son muy parecidos a los que presenta el ortofosfato de magnesio comercial empleado. A temperatura ambiente se observan bandas que pueden asignarse a $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS 33-878). El sólido calcinado a 773 K es amorfo, mientras que los sólidos calcinados a 923 y 1023 K son cristalinos (la cristalinidad aumenta con la temperatura). A partir de 923 K presenta una estructura de $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ farringtonita (JCPDS 33-876).

IV.1.1.3.1.8. CARACTERIZACION DE ORTOFOSFATOS DE MAGNESIO PRECIPITADOS CON CARBONATO SODICO.

Estos sólidos se han denominado $\text{MgP}(\text{Cl},\text{H},\text{C},\text{pH}7)$, $\text{MgP}(\text{Cl},\text{H},\text{C})$ y $\text{MgP}(\text{Cl},\text{H},\text{C},\text{I})$. Sus difractogramas se dan en las figuras IV.1.1.28, IV.1.1.29 y IV.1.1.30, respectivamente. Como puede verse, el pH y el lavado no influyen en la estructura de estos sólidos. Son muy cristalinos a temperatura ambiente, presentando una estructura de $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$. Los calcinados a 773 K son amorfos y los calcinados a 923 K, presentan una estructura de $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ farringtonita.

Sin haber sido sometido a calcinación, el sólido $\text{MgP}(\text{Cl},\text{H},\text{C},\text{pH}7)$ presenta los siguientes valores experimentales ($2\theta, d, I$) para la estructura $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ (para las principales difracciones): (11.11,7.959,100), (14.65,6.042,57.1), (31.16,2.868,54.2), (17.89,4.954,53.6), (16.69,5.307,45.8), (31.45,2.842,41.5), (18.29,4.846,33.1), (30.62,2.917,32.9), (19.12,4.638,27.1), (30.06,2.970,26.7), (15.57,5.685,22.6), (26.90,3.311,22.2), (37.17,2.417,20.9), (33.67,2.660,20.4), etc. Por otro lado, el sólido $\text{MgP}(\text{Cl},\text{H},\text{C},\text{I})$ presenta, para la misma estructura, los siguientes valores: (11.18,7.905,100), (16.70,5.303,43.8), (28.01,3.183,21.0), (33.74,2.654,20.3), (22.33,3.978,13.9), etc.

Se ha constatado un hecho curioso con estos sólidos. Una vez sintetizados y secados al aire presentan la estructura descrita anteriormente, siendo perfectamente manejables y presentando un aspecto muy cristalino. Sin embargo, tras ser almacenado en un frasco cerrado durante 3 meses se observa que ha experimentado una transformación, adquiriendo una consistencia pastosa. Entonces, de nuevo se dejó secar al aire y se pulverizó. Posteriormente, se realizó su difractograma. En la figura IV.1.1.31 aparecen los difractogramas para el sólido precipitado a $\text{pH}=7$, inicialmente y después de ser almacenado. Del análisis de las bandas de difracción obtenidas, se deduce que durante el almacenamiento el sólido inicial $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ ha sufrido una pérdida de agua de cristalización, dando

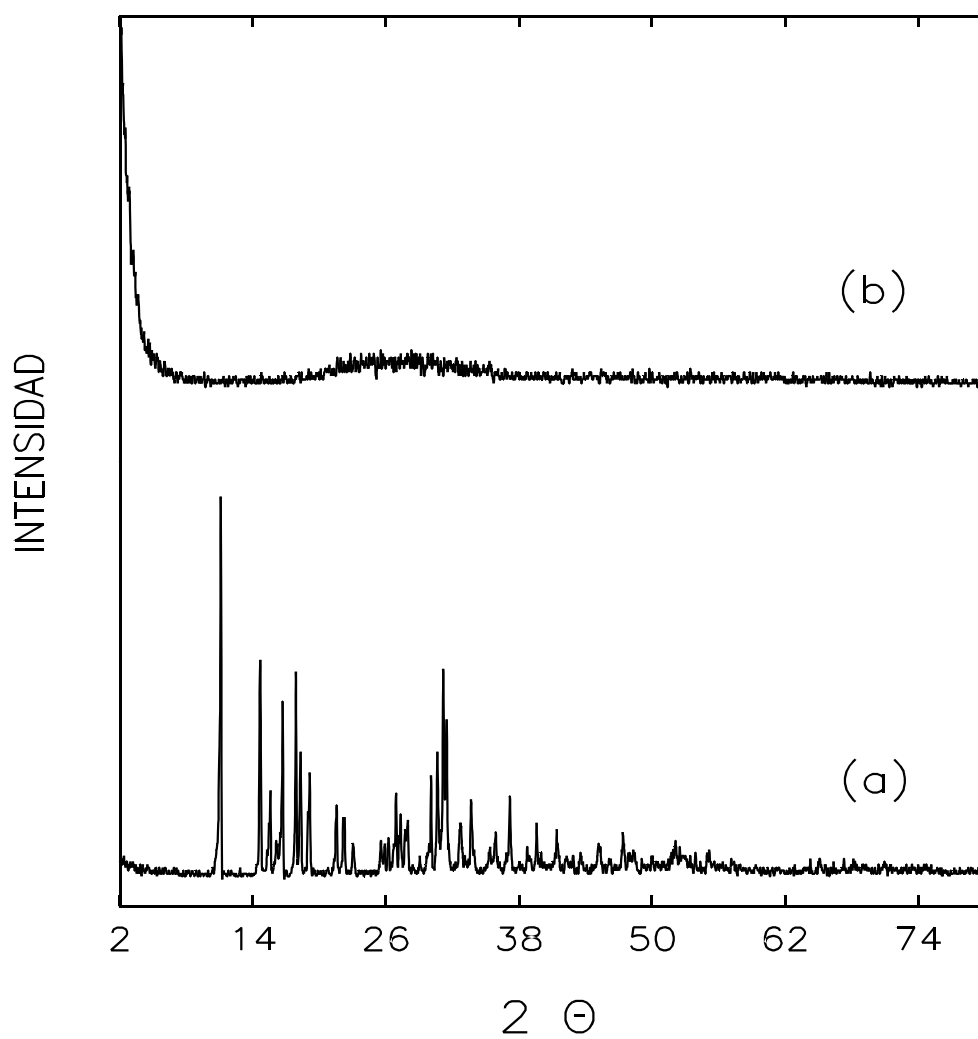


Figura IV.1.1.28

Difractogramas del sólido $\text{MgP}(\text{Cl}, \text{H}, \text{C}, \text{pH}7)$ sin calcinar (a) y calcinado a 773 K (b).

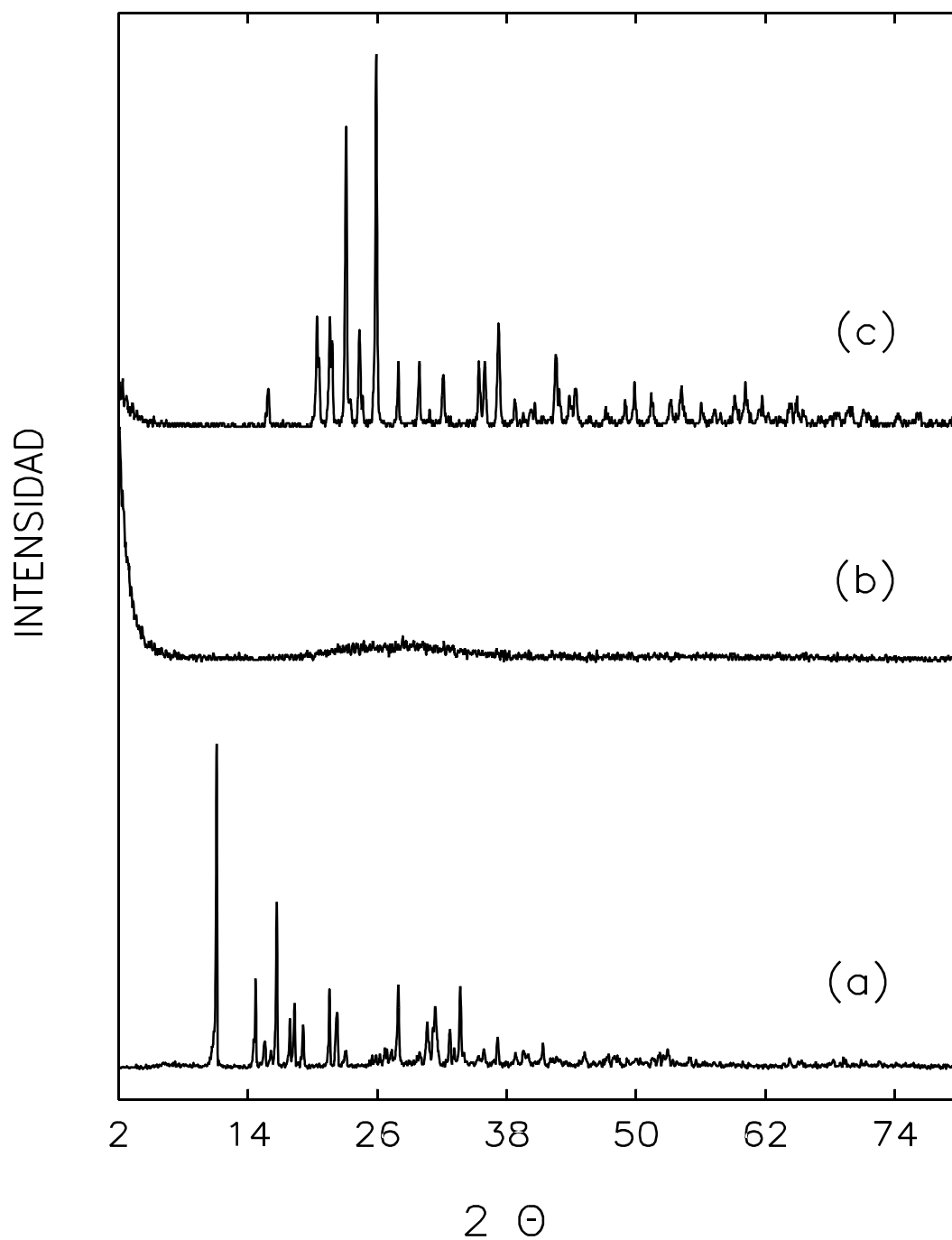


Figura IV.1.1.29

Difractogramas del sólido $\text{MgP}(\text{Cl,H,C})$ sin calcinar (a) y calcinado a 773 (b) y 923 K (c).

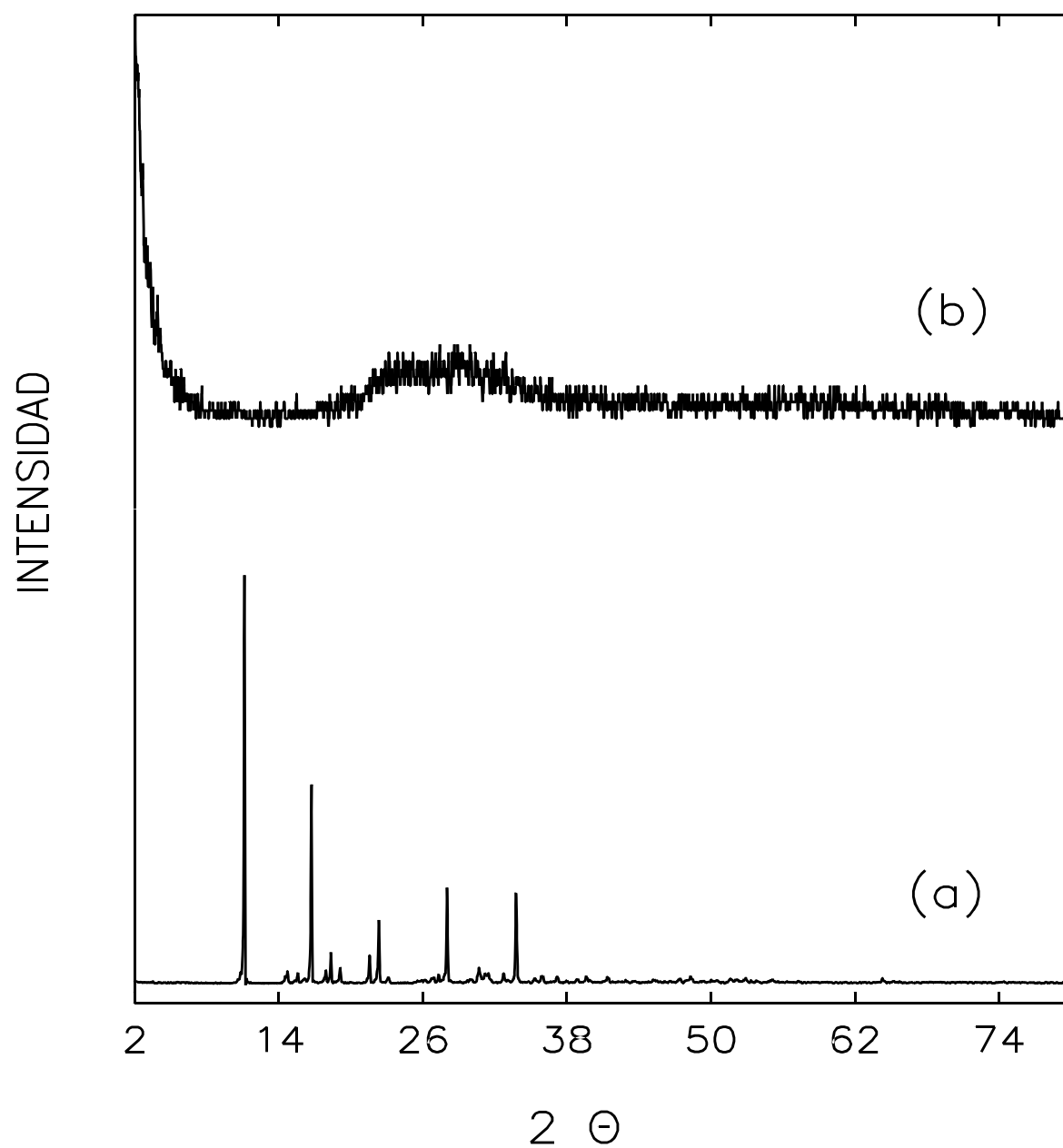


Figura IV.1.1.30
Difractogramas del sólido $\text{MgP}(\text{Cl}, \text{H}, \text{C}, \text{I})$ sin calcinar (a) y calcinado a 773 K (b).

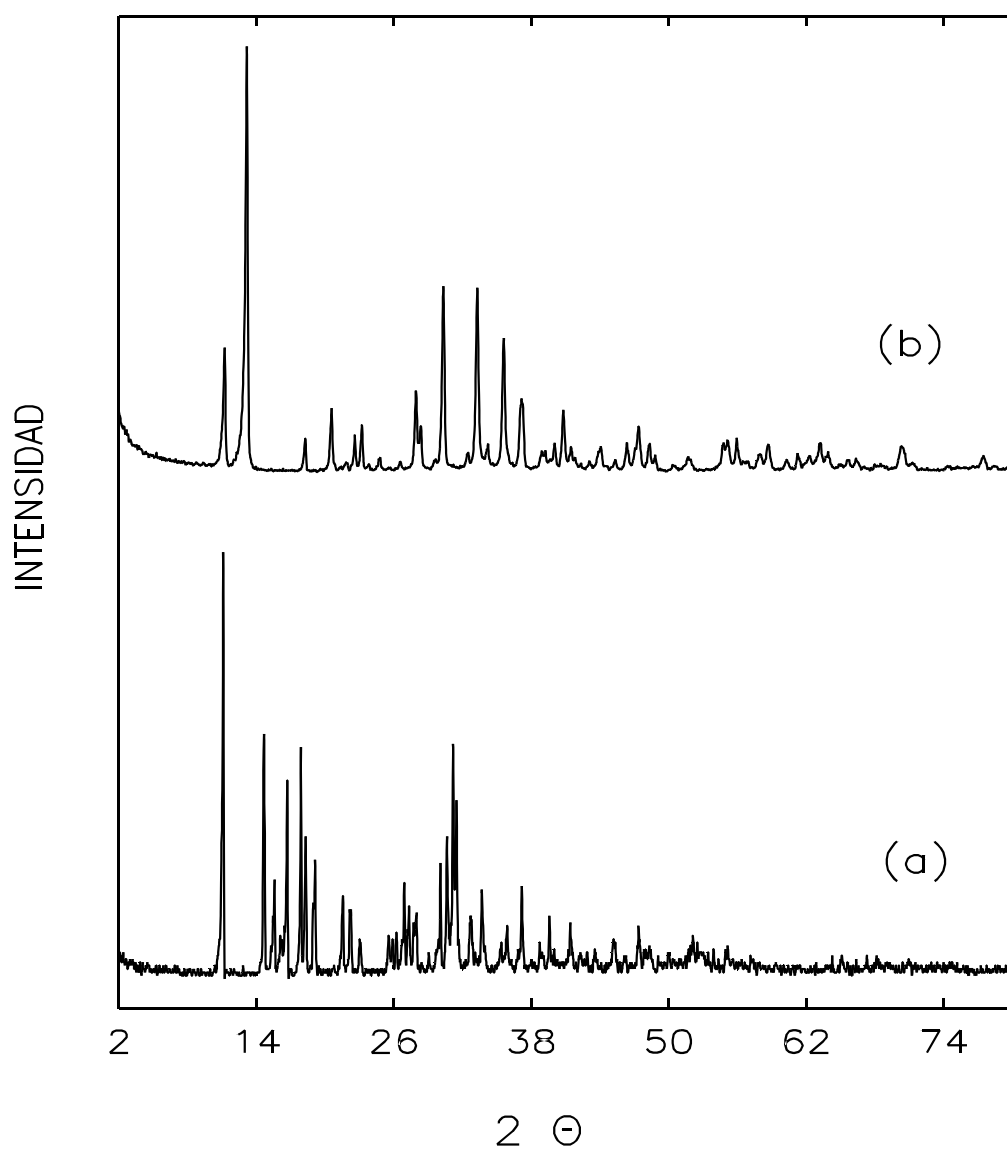


Figura IV.1.1.31

Difractogramas del sólido $\text{MgP}(\text{Cl}, \text{H}, \text{C}, \text{pH}7)$ tras la síntesis (a) y después de almacenarlo 3 meses y secarlo, posteriormente (b).

lugar a $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. El sólido finalmente formado tras este período de almacenamiento, con una estructura de $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, muestra los siguientes valores experimentales ($2\theta, d, I$): (13.17, 6.719, 100), (33.29, 2.689, 45.2), (30.31, 2.946, 45.0), (35.59, 2.520, 32.2), (11.22, 7.881, 30.1), (37.14, 2.419, 20.4), (27.92, 3.193, 19.8), (40.79, 2.210, 16.5), (20.57, 4.314, 16.0), (23.21, 3.829, 13.4), (28.32, 3.149, 12.6), (47.38, 1.917, 12.1), etc. Un fenómeno similar de pérdida de agua de cristalización en $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$, ha sido descrito por Kanazawa *et al.* (6), en disolución. Estos autores llevan a cabo esta transformación en varias disoluciones alcalinas (a $\text{pH} \approx 9$) y también mediante calentamiento entre 323 y 343 K, durante 5 horas, en agua destilada o en disoluciones acuosas de Na_2CO_3 y NaOH . Esto también explicaría la transformación observada en el sólido $\text{MgP}(\text{Cl}, \text{Na})$ en términos de grado de hidratación, al formarse, finalmente, el $\text{NaMgP}(\text{Cl}, \text{Na}, \Delta\text{C})$ por digestión con Na_2CO_3 .

IV.1.1.3.1.9. CARACTERIZACION DEL ORTOFOSFATO ACIDO DE MAGNESIO OBTENIDO A PARTIR DE HIDROXIDO DE MAGNESIO Y ACIDO FOSFORICO.

En la figura IV.1.1.32 se dan los difractogramas obtenidos para este sólido, denominado $\text{MgPP}(\text{OH}, \text{H})$. Como puede deducirse de los difractogramas obtenidos este sólido es similar al MgPP_C . Así, sin calcinar, consiste en $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ newberyita. Cuando se calcina a 773 ó 923 K se obtiene $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

A partir de hidróxido de magnesio y ácido fosfórico pueden obtenerse tanto $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ como $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (que se transformarían en $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ o $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ al calcinar, respectivamente), sin más que cambiar la relación entre los reactivos, para que cumplan la relación estequiométrica de la reacción correspondiente.

IV.1.1.3.1.10. CARACTERIZACION DE PIROFOSFATO DE MAGNESIO OBTENIDO POR PRECIPITACION CON AMONIACO.

El difractograma del sólido $\text{MgPP}(\text{Cl}, \text{H})$, calcinado a 923 K, se muestra en la figura IV.1.1.33. Su estructura coincide con la de $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. No se ha realizado el difractograma del sólido sin calcinar, pero esta síntesis coincide con un conocido procedimiento de determinación gravimétrica de ortofosfatos, en el que se precipitan con una disolución de cloruro de magnesio amoniacal. Es un método de síntesis de pirofosfato de magnesio ya descrito por otros autores (7-9). Este precipitado se filtra, se lava y se calcina, formándose pirofosfato de magnesio, que puede pesarse.



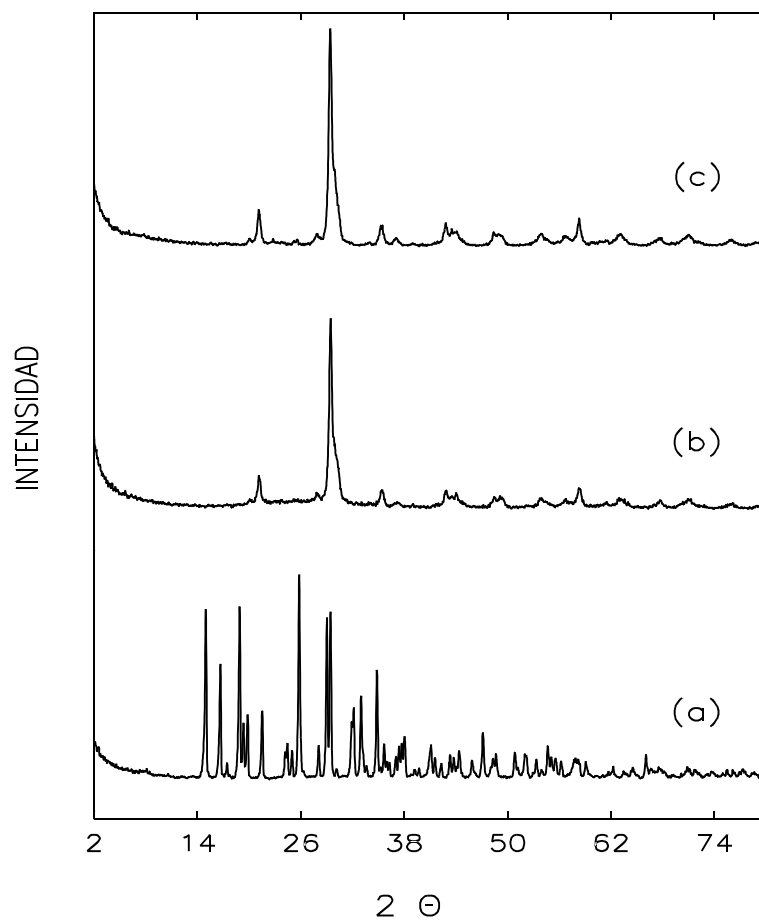


Figura IV.1.1.32

Difractogramas del sólido MgPP(OH,H) sin calcinar (a) y calcinado a 773 (b) y 923 K (c).

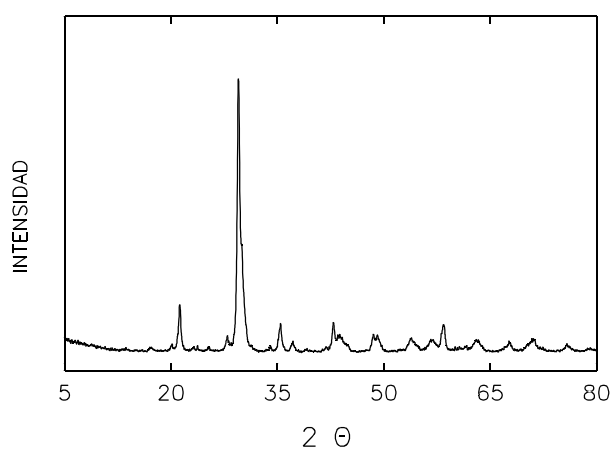


Figura IV.1.1.33

Difractograma del sólido MgPP(Cl,H) , que ha sido precipitado con NH_3 , calcinado a 923 K.

IV.1.1.3.1.11. CARACTERIZACION DE ESPECIES, EN LA SINTESIS DE FOSFATOS DE SODIO Y MAGNESIO, EN FASE SOLIDA Y LIQUIDA.

En la figura IV.1.1.34 se dan los difractogramas para los tres sólidos sintetizados en fase sólida. De estos sólidos, el denominado NaMgP-N, sintetizado con NaNO_3 es el que presenta mayor cristalinidad, coincidiendo sus bandas con las del $\alpha\text{-NaMgPO}_4$ (JCPDS 32-1119), cuyos espaciados e intensidades se dan en la tabla IV.1.1.3.

Tabla IV.1.1.3. Espaciados e intensidades tabulados para $\alpha\text{-NaMgPO}_4$ (JCPDS 32-1119).

| d (Å) | I | d (Å) | I | d (Å) | I | d (Å) | I | d (Å) | I |
|--------|----|--------|-----|--------|----|--------|----|--------|----|
| 5.2112 | 15 | 2.7001 | 100 | 2.0802 | 30 | 1.6630 | 15 | 1.4149 | 15 |
| 4.2800 | 10 | 2.6494 | 20 | 2.0197 | 20 | 1.5081 | 10 | 1.3438 | 10 |
| 3.7001 | 85 | 2.5504 | 100 | 1.9787 | 10 | 1.4933 | 30 | 1.3028 | 10 |
| 3.3992 | 80 | 2.4395 | 35 | 1.8484 | 45 | 1.4592 | 10 | 1.2518 | 5 |
| 3.3193 | 20 | 2.3800 | 30 | 1.7031 | 20 | 1.4322 | 10 | 1.1480 | 5 |
| 2.9008 | 15 | 2.1998 | 30 | 1.6933 | 20 | | | | |

Los valores experimentales ($2\theta, d, I$) más importantes encontrados para el sólido NaMgP-N son: (35.28, 2.542, 100), (33.21, 2.695, 95.0), (24.06, 3.696, 86.6), (49.24, 1.849, 40.8), (26.12, 3.408, 39.0), (36.82, 2.439, 34.6), (43.20, 2.093, 30.2), (62.01, 1.495, 28.1), (40.91, 2.204, 28.0), (37.74, 2.381, 25.8), (30.51, 2.927, 24.7), (26.77, 3.327, 21.4), etc.

El sólido NaMgP-A presenta menor cristalinidad que el anterior, aunque también tiene las bandas correspondientes a $\alpha\text{-NaMgPO}_4$. Sin embargo, aparecen otras bandas asociadas, probablemente, al $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, procedente de restos del fosfato ácido de magnesio que haya quedado sin reaccionar. En el sólido NaMgP-O pueden hacerse análogas consideraciones, aunque el grado de cristalinidad es aún menor y el reconocimiento de especies NaMgPO_4 más dudoso.

En la figura IV.1.1.35 se dan los difractogramas para el sólido NaMgP(MgHP,Na). Sin calcinar no presenta una buena cristalinidad y las bandas no han podido ser identificadas. Cuando se calcina a 773 ó 1073 K, aparecen bandas correspondientes a $\alpha\text{-NaMgPO}_4$ y $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

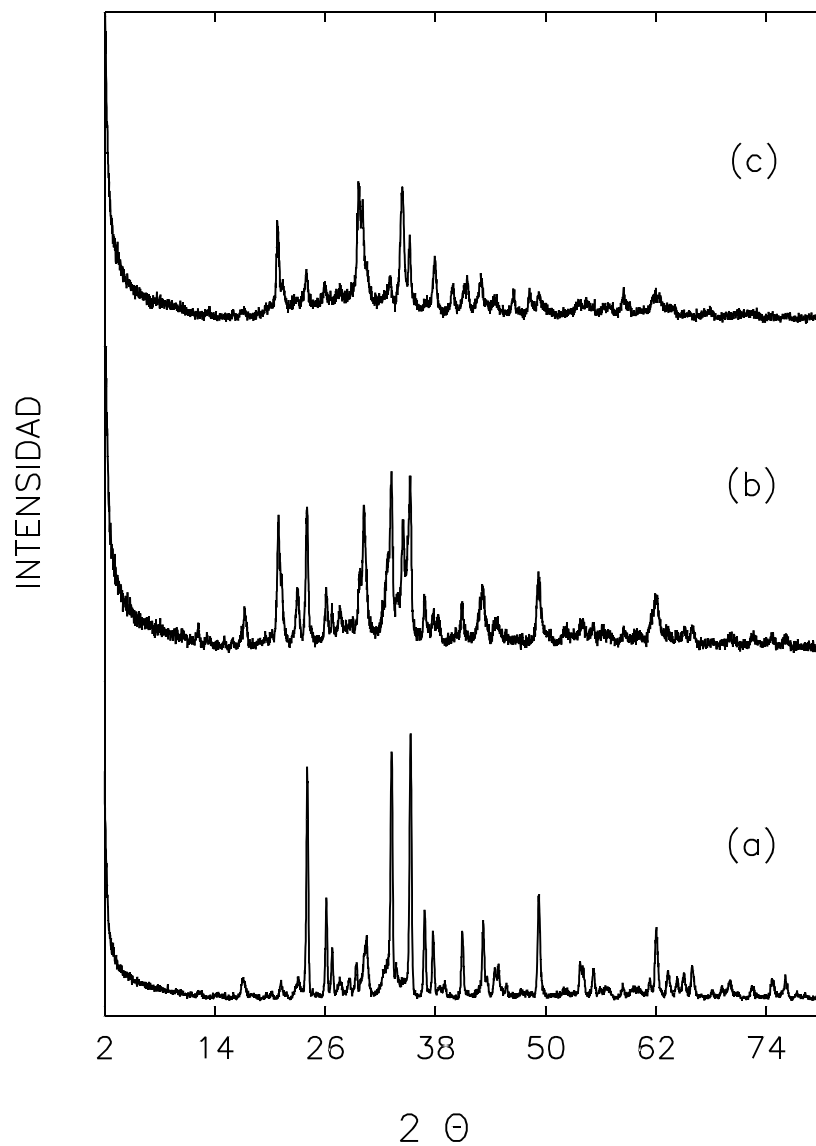


Figura IV.1.1.34

Difractogramas de los sólidos NaMgP-N (a), NaMgP-A (b) y NaMgP-O (c).

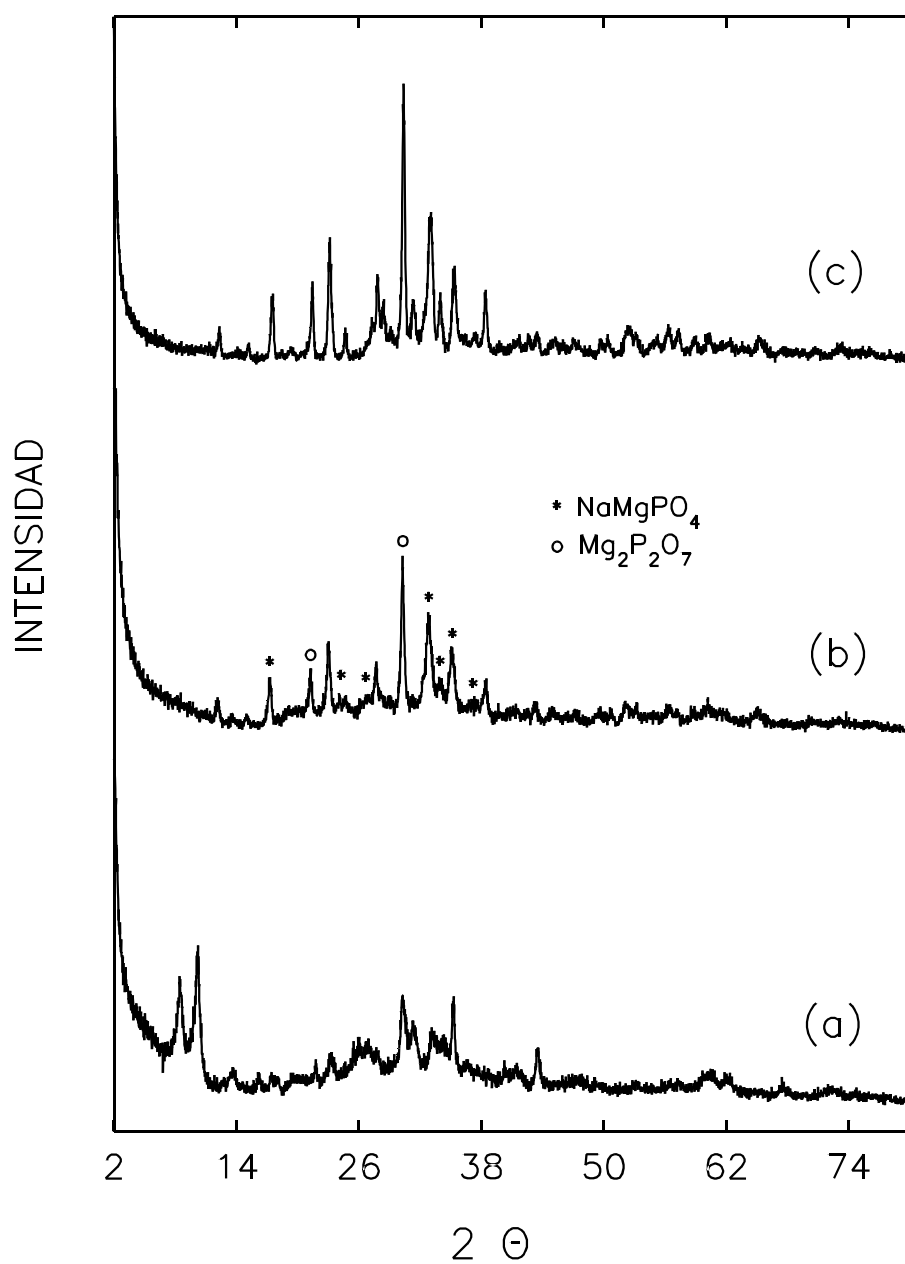


Figura IV.1.1.35
Difractogramas del sólido $\text{NaMgP}(\text{MgHP}, \text{Na})$ sin calcinar (a)
y calcinado a 773 (b) y 1073 K (c).

IV.1.1.3.2. OXIDOS DE MAGNESIO

IV.1.1.3.2.1. CARACTERIZACION DE ESPECIES EN UN HIDROXIDO DE MAGNESIO COMERCIAL.

En la figura IV.1.1.36 se dan los difractogramas de este sólido, al que se ha denominado MgO_c . El sólido sin calcinar consiste en $\text{Mg}(\text{OH})_2$ brucita (JCPDS 7-239). Cuando se calcina a 623 K presenta, fundamentalmente, las bandas de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y ya empiezan a insinuarse las bandas de MgO periclase (JCPDS 4-829). A 773 K el sólido es MgO periclase y las bandas de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ brucita, prácticamente, han desaparecido. A 923 y 1073 K el sólido es MgO periclase con un alto grado de cristalinidad.

Los valores experimentales ($2\theta, d, I$) para las principales difracciones del sólido MgO_c con estructura de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ son: (37.95, 2.369, 100), (18.52, 4.787, 69.2), (50.76, 1.797, 34.3), (58.62, 1.574, 28.1), (62.00, 1.496, 12.8), (68.12, 1.375, 11.2), (71.99, 1.311, 8.1) y (32.73, 2.734, 6.0). Para este sólido calcinado a 1073 K, que presenta ya estructura de MgO periclase, se obtiene: (42.88, 2.107, 100), (62.26, 1.490, 47.7), (78.64, 1.216, 12.4), (36.86, 2.436, 10.1) y (74.60, 1.271, 5.1).

IV.1.1.3.2.2. CARACTERIZACION DE ESPECIES DE LOS OXIDOS DE MAGNESIO SINTETIZADOS.

En la figura IV.1.1.37 se dan los difractogramas correspondientes a estos sólidos. En el del sólido no calcinado, aparecen las especies NaCl , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}_4(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($2\theta=9.7, 13.8, 15.3, 19.8, 21.2, 27.0, 30.9, 41.9$), $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ ($2\theta=23.4, 32.8, 34.4, 36.2, 40.0, 43.6, 47.9, 60.4$). A medida que aumenta la temperatura de calcinación se simplifica el difractograma. A temperaturas de 773 y 1073 K los carbonatos hidratados van desapareciendo, de manera que a 1073 K sólo permanecen NaCl , MgO , Na_2CO_3 y MgCO_3 , siendo las dos primeras especies las mayoritarias.

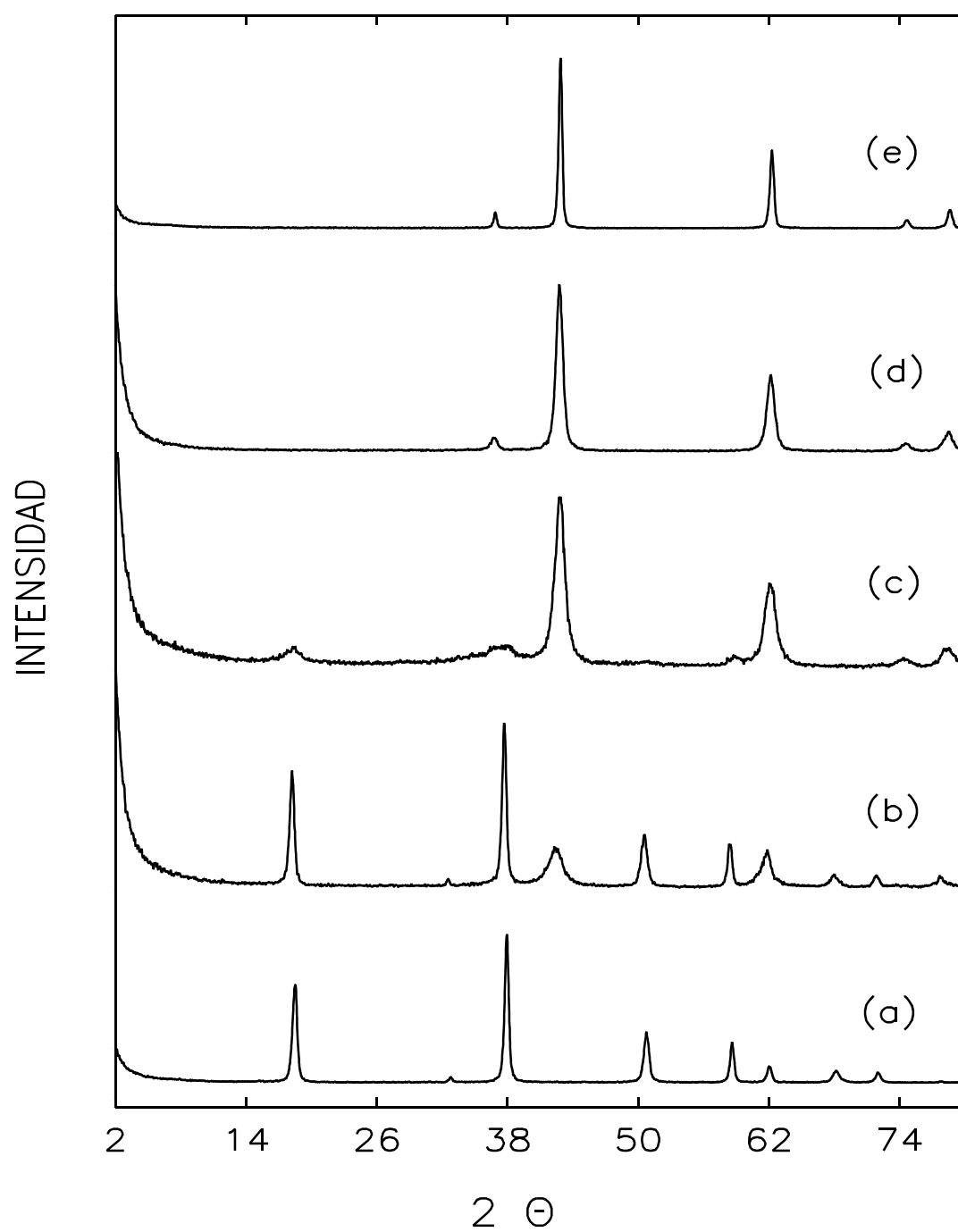


Figura IV.1.1.36
Difractogramas del sólido MgO_c sin calcinar (a)
y calcinado a 623 (b), 773 (c), 923 (d) y 1073 (e).

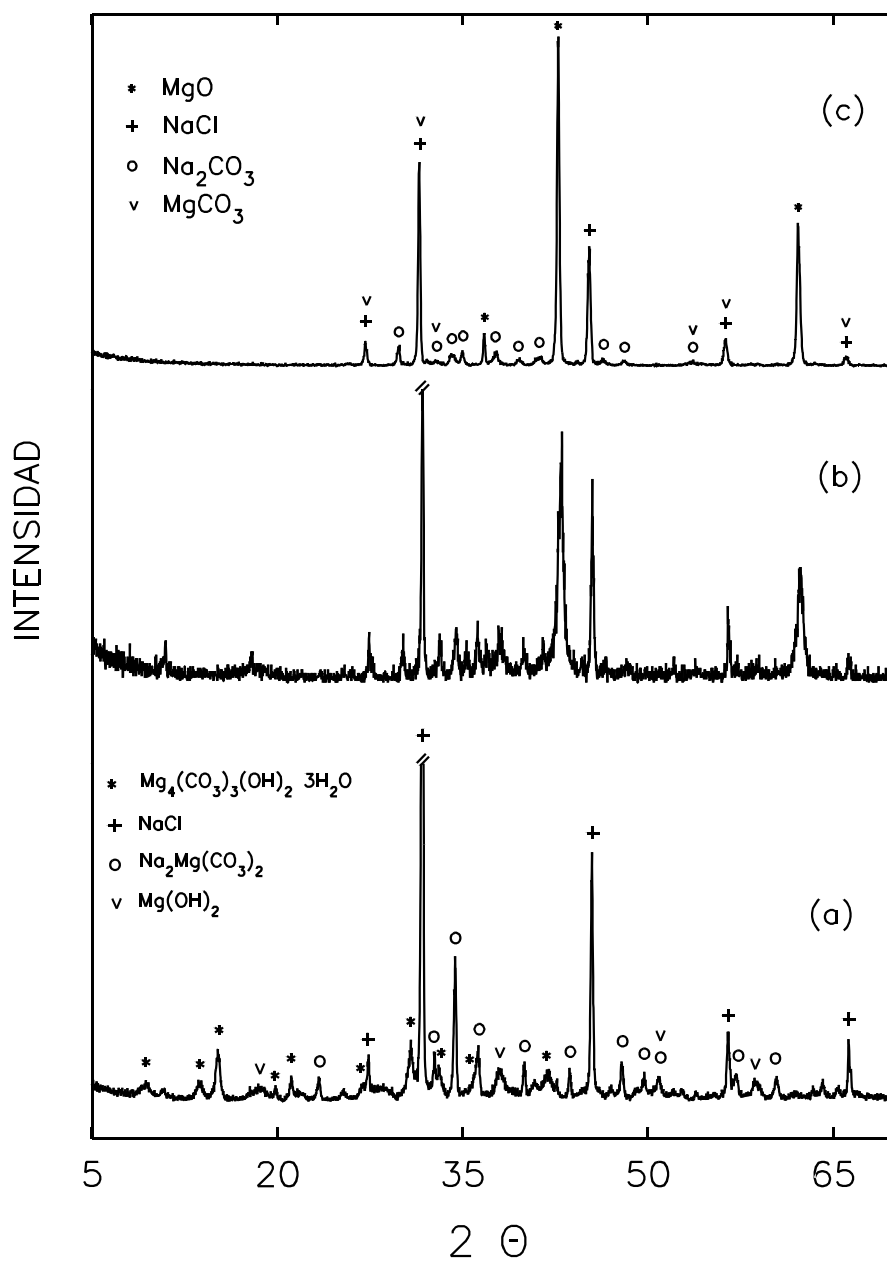


Figura IV.1.1.37

Difractogramas del sólido MgO_s sin calcinar (a) y calcinado a 773 (b) y 1073 K (c).

IV.1.1.3.3. SISTEMAS ORTOFOSFATO-OXIDO DE MAGNESIO

En las figuras IV.1.1.38 a IV.1.1.41 se dan los difractogramas de los sistemas sintetizados a partir de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y Na_2HPO_4 . Todos los sólidos muestran difractogramas similares presentando, los no calcinados, bandas de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ brucita y otra serie de bandas no asignadas. Cuando estos sólidos se calcinan a 773 K se distinguen bandas de MgO periclase y $\alpha\text{-NaMgPO}_4$.

En las figuras IV.1.1.42, IV.1.1.43 y IV.1.1.44 se muestran los difractogramas para los sistemas sintetizados a partir de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y H_3PO_4 . En los sólidos no calcinados puede concluirse que están presentes las especies $\text{Mg}(\text{OH})_2$ brucita y $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$. En los sólidos calcinados a 773 K, sólo es posible distinguir las bandas correspondientes a MgO periclase sobre un fondo amorfo, puesto que el ortofosfato de magnesio es amorfo a esta temperatura. Incluso cuando estos sólidos se han calcinado a 923 K, apenas se distinguen las bandas de ortofosfato de magnesio. Se ha comprobado, anteriormente, que un ortofosfato de magnesio sufre la transformación de amorfo a cristalino a $T < 923$ K, por lo que cabe pensar que, en estos sistemas, la presencia de MgO retrasa la cristalización de $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ amorfo.

En las figuras IV.1.45 a IV.1.48 se dan los difractogramas para el sólido denominado CARBAS y para los sistemas sintetizados a partir de éste y de H_3PO_4 . El sólido CARBAS no calcinado consiste, principalmente, en el hidroxicarbonato $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, denominado hidromagnesita (JCPDS 25-513). Experimentalmente se obtienen valores ($2\theta, d, I$): (15.15, 5.843, 100), (30.78, 2.903, 66.7), (21.12, 4.203, 43.5), (41.80, 2.159, 39.1), (9.32, 9.479, 36.4), (13.80, 6.414, 34.6), (40.82, 2.209, 28.4), (35.80, 2.506, 26.8), (33.10, 2.704, 26.3), (26.86, 3.317, 25.9), (45.35, 1.988, 25.11), etc. Esta misma especie se caracterizaba en el sólido MgO_s . La hidromagnesita también aparece en los sistemas sintetizados, junto a las bandas correspondientes a $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$. Sin embargo, esto no ocurre en el sistema $\text{CMgO}^{25}\text{P}^{75}$ en el que se encuentra $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ y en el que las bandas de hidromagnesita sólo se insinúan. Cuando estos sólidos se calcinan a 773 K, tan sólo presentan bandas correspondientes a MgO periclase.

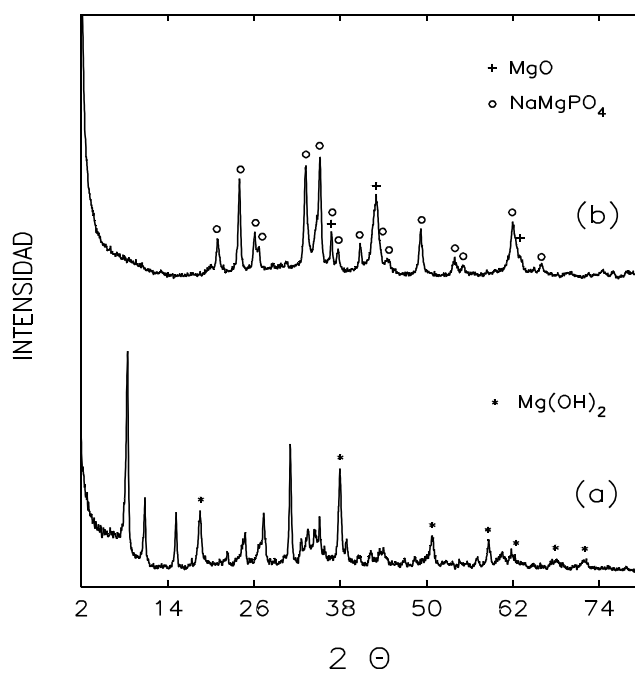


Figura IV.1.1.38

Difractograma del sólido MgOP1(OH,Na) sin calcinar (a) y calcinado a 773 K (b).

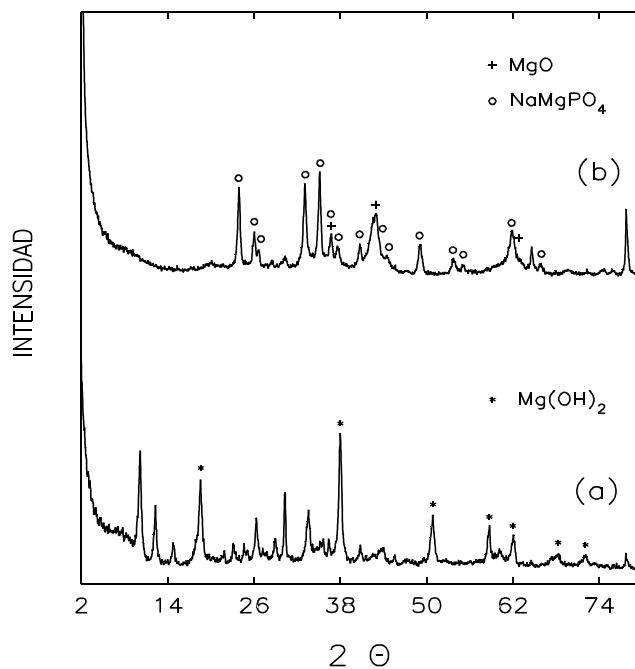


Figura IV.1.1.39

Difractograma del sólido MgOP1(OH,Na,l) sin calcinar (a) y calcinado a 773 K (b).

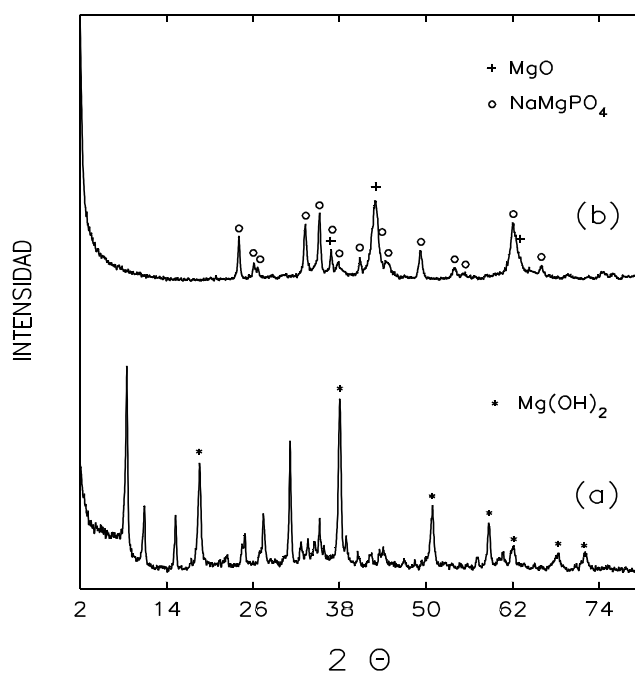


Figura IV.1.1.40

Difractograma del sólido $\text{MgOP}_2(\text{OH},\text{Na})$ sin calcinar (a) y calcinado a 773 K (b).

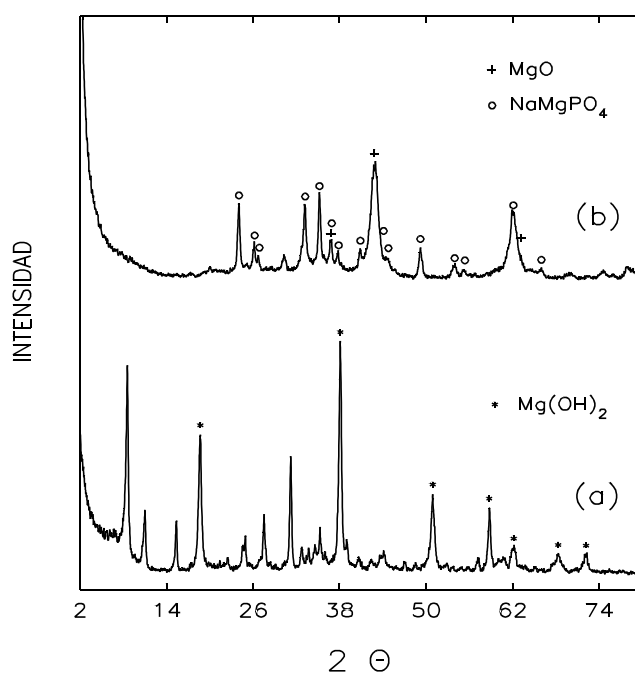


Figura IV.1.1.41

Difractograma del sólido $\text{MgOP}_2(\text{OH},\text{Na},\text{l})$ sin calcinar (a) y calcinado a 773 K (b).

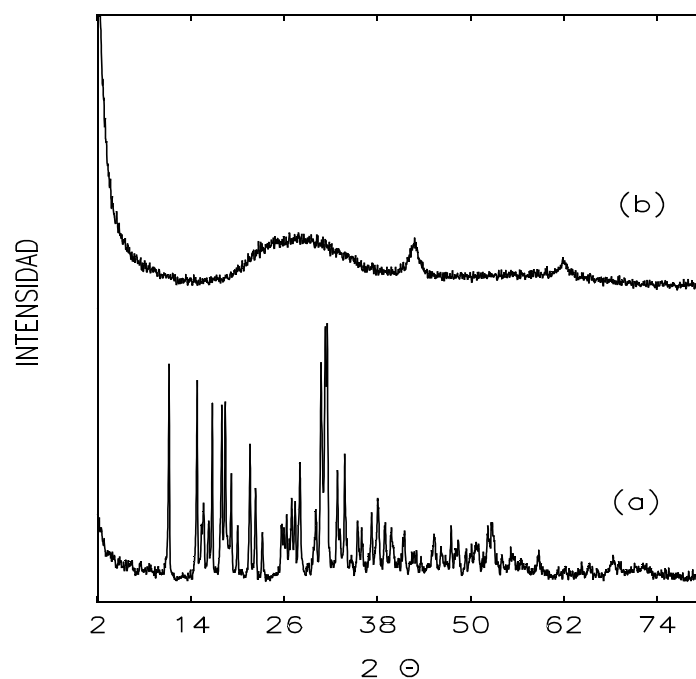


Figura IV.1.1.42

Difractogramas del sistema $\text{MgO}^{25}\text{P}^{75}$ sin calcinar (a) y calcinado a 773 K (b).

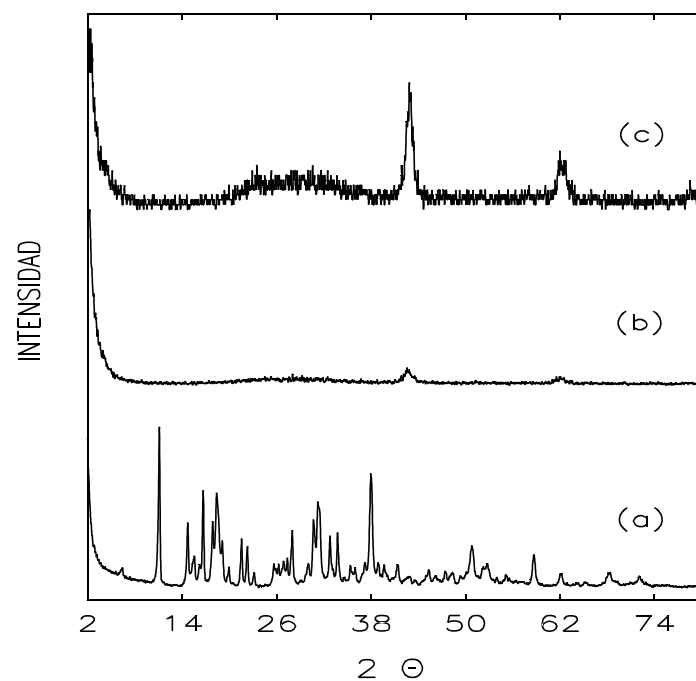


Figura IV.1.1.43

Difractogramas del sistema $\text{MgO}^{50}\text{P}^{50}$ sin calcinar (a) y calcinado a 773 (b) y 923 K (c).

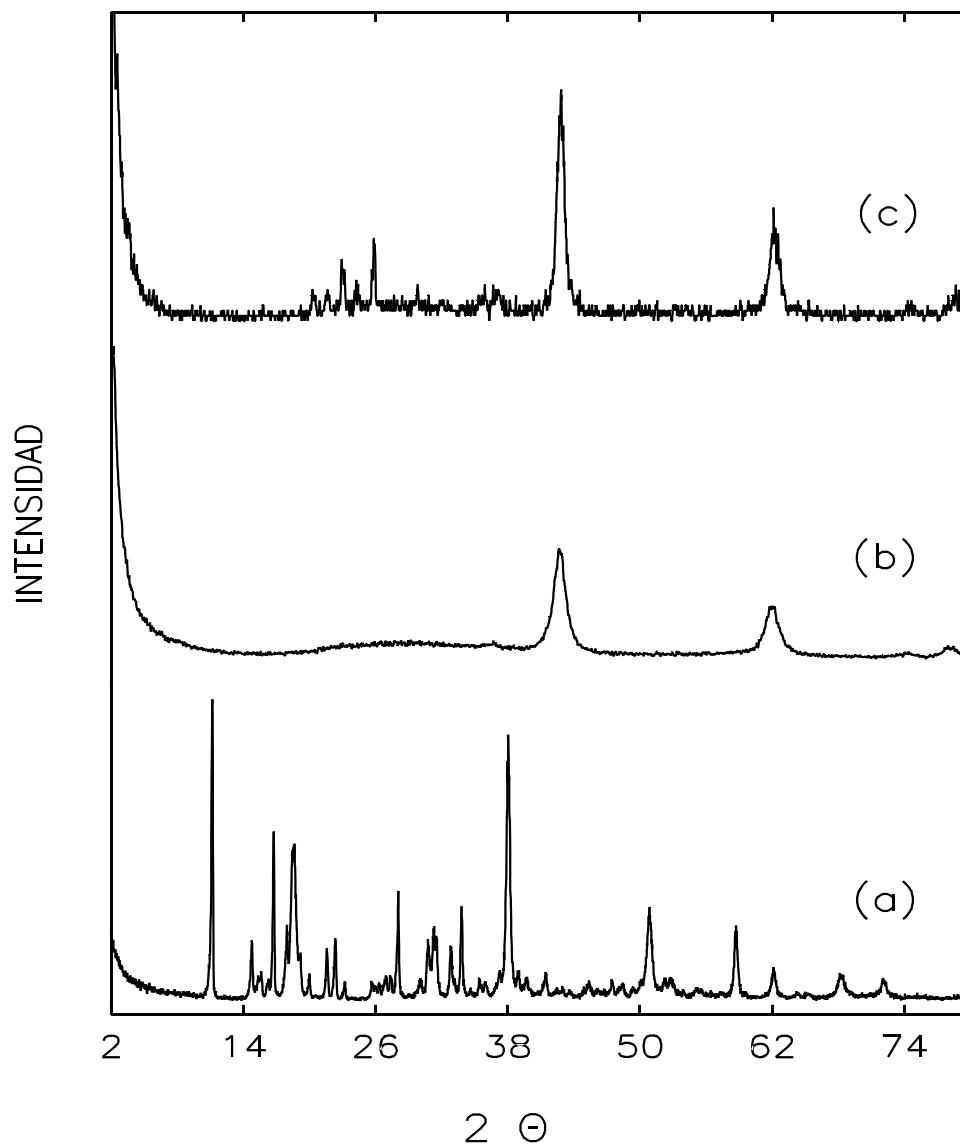


Figura IV.1.1.44
Difractogramas del sistema $\text{MgO}^{75}\text{P}^{25}$ sin calcinar (a) y calcinado a 773 (b) y 923 K (c).

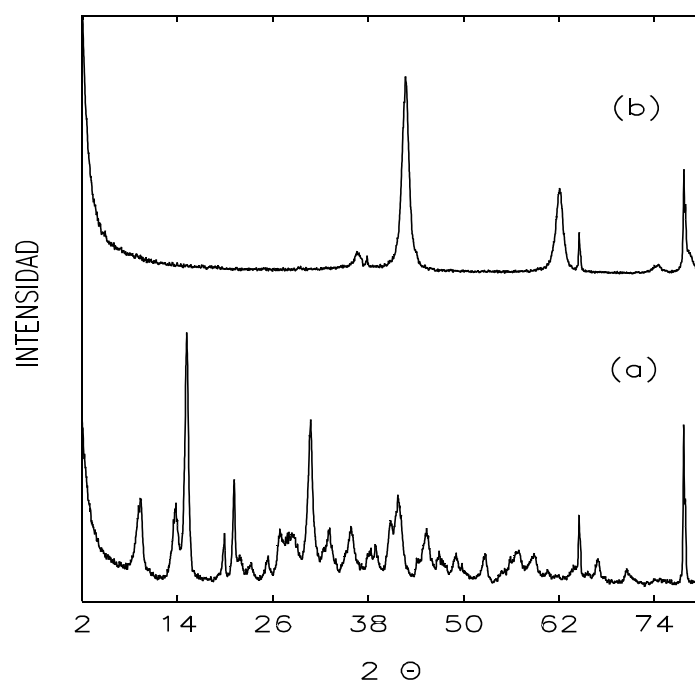


Figura IV.1.1.45

Difractogramas del sólido CARBAS sin calcinar (a) y calcinado a 773 K (b).

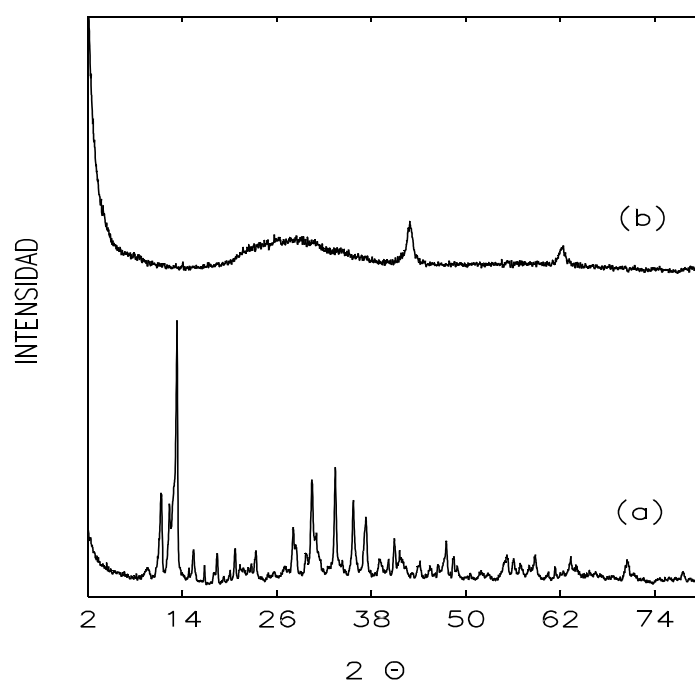


Figura IV.1.1.46

Difractogramas del sólido CMgO²⁵P⁷⁵ sin calcinar (a) y calcinado a 773 K (b).

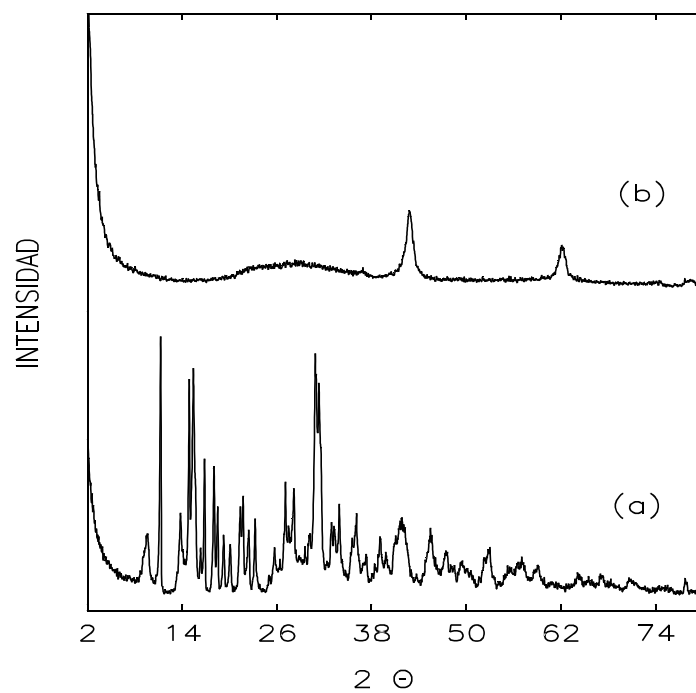


Figura IV.1.1.47

Difractogramas del sólido $\text{CMgO}^{50}\text{P}^{50}$ sin calcinar (a) y calcinado a 773 K (b).

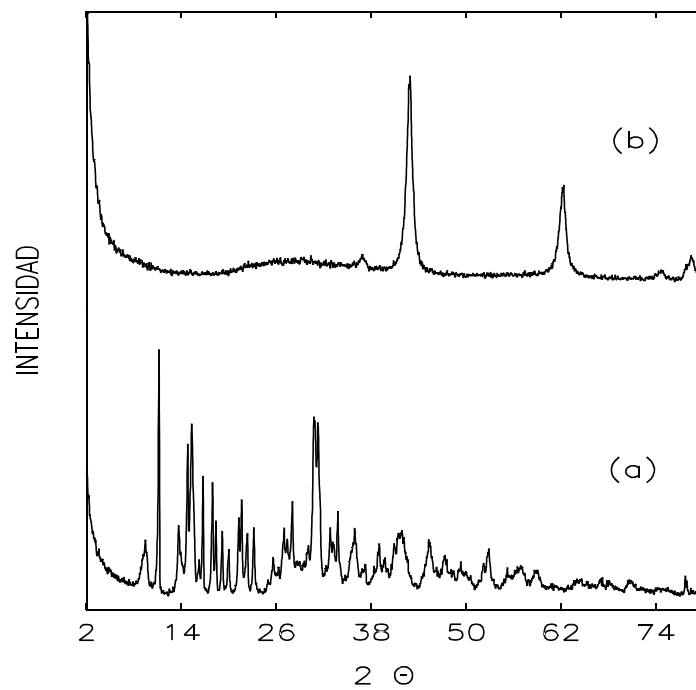


Figura IV.1.1.48

Difractogramas del sólido $\text{CMgO}^{75}\text{P}^{25}$ sin calcinar (a) y calcinado a 773 K (b).

IV.1.1.3.4. ORTOFOSFATOS DE ZINC Y OXIDOS DE ZINC

Estos sólidos han sido caracterizados a la temperatura a la que se han empleado como catalizadores.

El sólido ZnP sin calcinar consiste, fundamentalmente, en $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ hopeita (JCPDS 33-1474) con bandas de NaCl, aunque su difractograma no lo mostramos. En la figura IV.1.1.49 se dan los difractogramas de este sólido, calcinado a 673 y 773 K. En el sólido calcinado a 673 K se encuentran bandas correspondientes a $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ (JCPDS 29-1390, $2\theta=28.84, 24.49, 28.21, 22.33, 21.00, 19.19, 36.55$) y NaCl (JCPDS 5-628, $2\theta=31.55, 45.31, 27.26, 56.34, 66.08$). Cuando el sólido se calcina a 723 ó 773 K las bandas encontradas pueden asignarse a una estructura como $\text{Na}_9\text{Zn}_{21}(\text{PO}_4)_{17}$ (JCPDS 32-1214, $2\theta=10.64, 14.45, 20.17, 20.71, 21.43, 23.47, 28.31, 29.48, 30.05, 31.64, 32.38, 34.27, 34.47, 36.48$). Es posible que existan pequeñas bandas de ZnO, ya que solapan con las de esa especie.

La estructura del sólido NaZnP sin calcinar no está muy clara, aunque parece ser que se trata de una mezcla de $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS 10-333) y $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (JCPDS 37-316), además de NaCl. En la figura IV.1.1.50 se muestra el difractograma para este sólido calcinado a 773 K, que es idéntico al que muestra a 673 K, por lo que no parece que haya transformaciones en este intervalo de temperaturas. Este sólido consiste en NaZnPO_4 (JCPDS 1-911, $2\theta=35.45, 20.21, 30.31, 22.25, 37.24, 42.80$), NaCl (JCPDS 5-628, $2\theta=31.70, 45.44, 27.16, 66.12$) y ZnO zincita (JCPDS 5-664, $2\theta=31.70, 34.37, 36.23, 47.51, 56.61, 62.97, 68.07$).

Los sólidos ZnO_c y ZnO_s consisten, a partir de 673 K, en ZnO zincita ($2\theta=31.53, 34.22, 36.08, 47.37, 56.44, 62.73, 67.86$). El sintetizado, ZnO_s , también presenta bandas de NaCl. Sus difractogramas se dan en la figura IV.1.1.51.

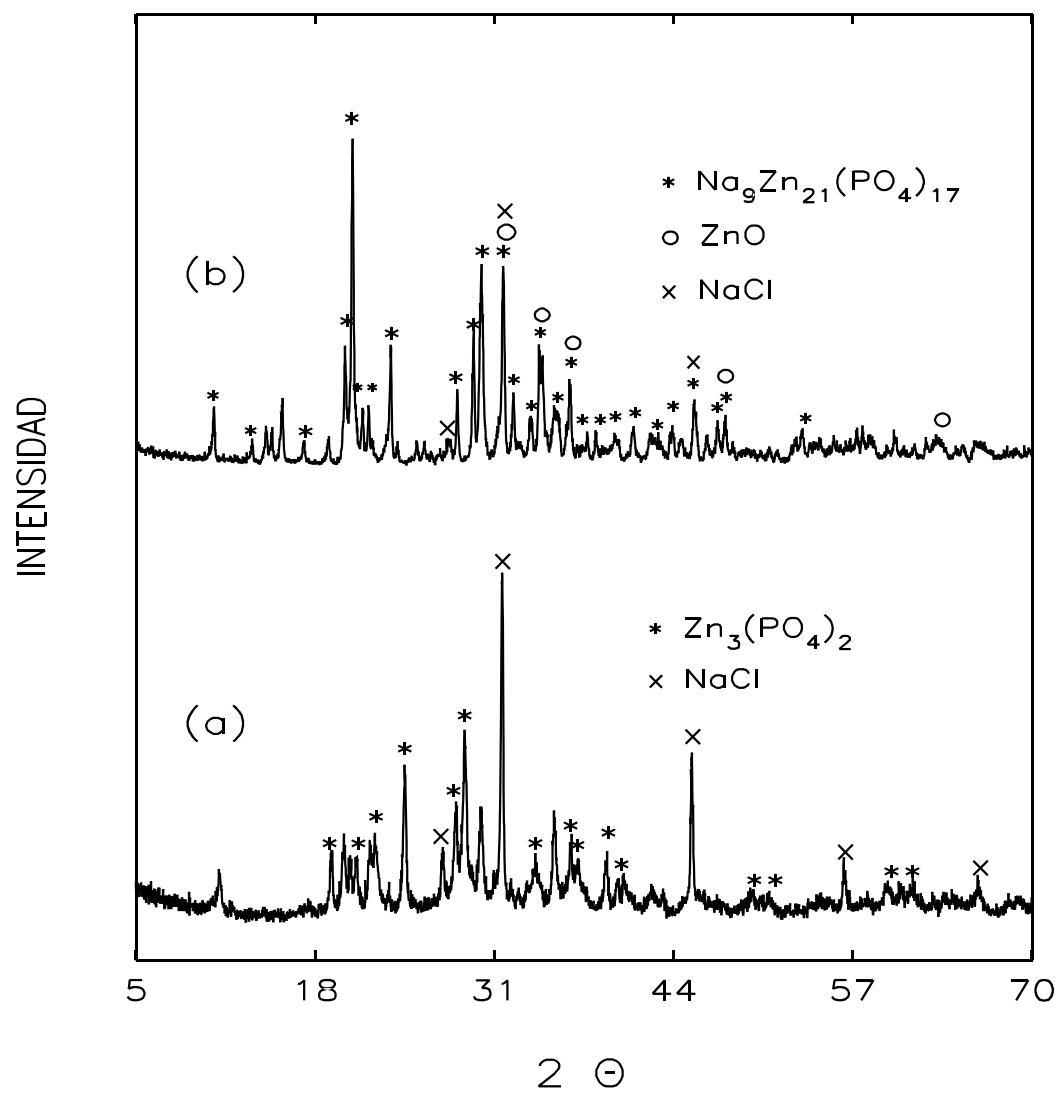


Figura IV.1.1.49
Difractograma del sólido ZnP calcinado a 673 (a) y 773 K (b).

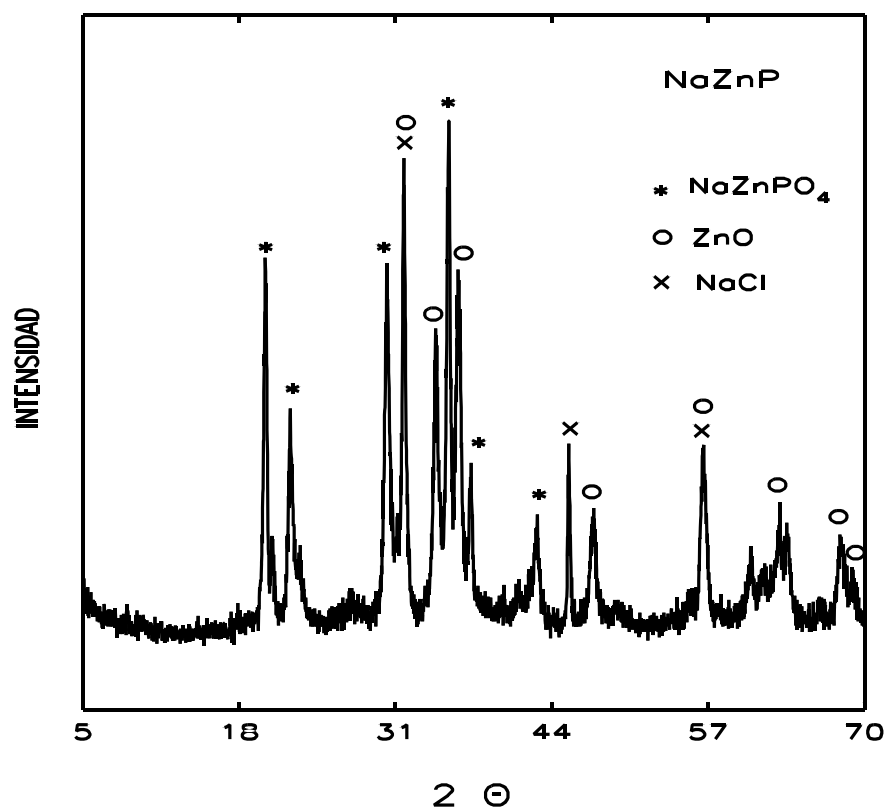


Figura IV.1.1.50
Difractograma del sólido NaZnP calcinado a 773 K.

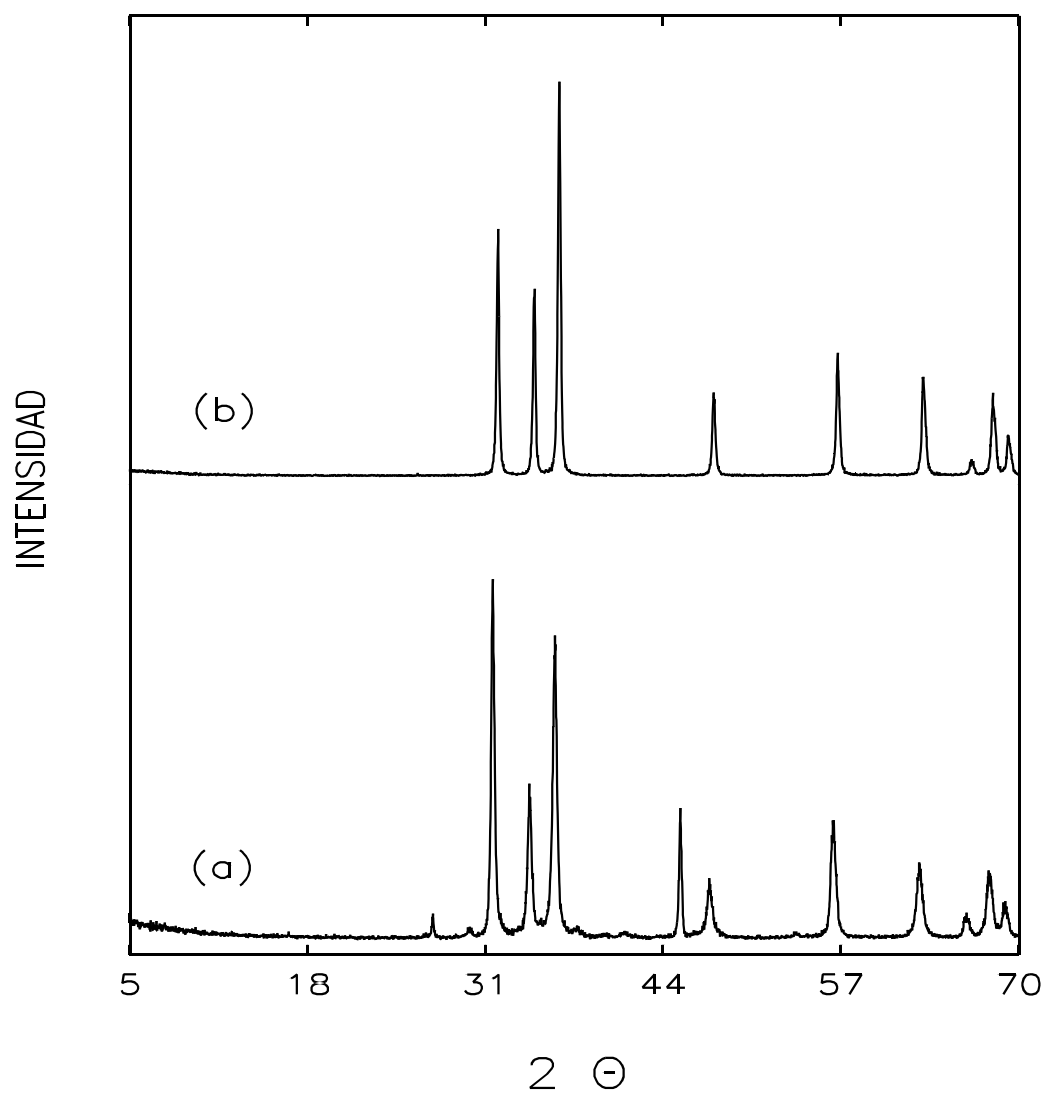


Figura IV.1.1.51
Difractograma de los sólidos ZnO_s (a) y ZnO_c (b).

IV.1.1.4. BIBLIOGRAFIA

1. Powder Diffraction File. International Centre for Diffraction Data, Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS). USA, 1989.
2. Bakaev, A. Y., Dzis'ko, V. A., Karakchiev, L. G., Moroz, E. M., Kustova, G. N., y Tsikoza, L. T., *Kinet. Katal.* **15**, 1275 (1974).
3. Leofanti, G., Solari, M., Tauszik, G. R., Garbassi, F., Galvagno, S., y Schwank, J., *Appl. Catal.* **3**, 131 (1982).
4. Taylor, A. W., Frazier, A. W., y Gurney, E. L., *Trans. Faraday Soc.* **59**, 1580 (1963).
5. Salutsky, M. L., y Steiger, R. P., *J. Agr. Food Chem.* **12**, 486 (1964).
6. Kanazawa, T., Umegaki, T., y Kawazoe, H., en "Proceedings of 1st International Congress on Phosphorus Compounds", p. 107. IMPHOS, Rabat, 1977.
7. Bassett, H., y Bedwell, W. L., *J. Chem. Soc.*, 854 (1933).
8. Roy, R., Middleswarth, E. T., y Hummel, F. A., *Am. Mineral.* **33**, 458 (1948).
9. Etienne, J.-J., Dupin, A., y Boulle, A., *Compt. Rend.* **256**, 172 (1963).

IV.1.2. ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO (ATG) Y TERMICO DIFERENCIAL (ATD)

IV.1.2.1. INTRODUCCION

La termogravimetría se define como una técnica en la que el peso de una sustancia, en un ambiente calentado o enfriado a velocidad controlada, se registra en función del tiempo o temperatura (1).

La termogravimetría suministra información de una amplia variedad de investigaciones químicas (1): calcinación, actividad catalítica, quimisorción, descomposición, desolvatación, higroscopicidad, cinéticas, reacciones en estado sólido, adsorción y desorción, estabilidad térmica, etc.

El análisis térmico diferencial (ATD) es la técnica de análisis térmico más empleada. La diferencia de temperatura, ΔT , entre la muestra y un material de referencia se registra mientras ambos son sometidos al mismo programa de calentamiento (2).

Cuando se produce un efecto endotérmico (ΔH positivo), la temperatura de la muestra, T_s , se retrasa respecto a la temperatura de la referencia, T_r , que sigue el programa de temperatura. Si la temperatura de salida de los termopares, $\Delta T = T_s - T_r$, se registra frente a T_r (o la temperatura del horno, $T_h \approx T_r$) se obtiene una curva ATD típica. Si un proceso exotérmico (ΔH negativo) ocurre en la muestra, la respuesta se producirá en la dirección opuesta. Puesto que la definición de ΔT , como $T_s - T_r$, es bastante arbitraria, cada curva ATD debe ser marcada con la dirección endo o exo. En un pico que representa una reacción endotérmica la cantidad de calor suministrada por la fuente a la muestra es mayor que la suministrada a la referencia, sucediendo lo contrario con un pico exotérmico.

Los cambios de energía que ocurren en la muestra durante el calentamiento (en forma de curva ATG) son claramente observables, siempre que la sensibilidad sea adecuada, y el área del pico refleja la energía implicada. La curva ATD es propia de cada material, ya que ligeras diferencias en la composición química o estructura cristalina, se reflejan en balances termodinámicos de temperatura o calor de reacción, diferentes. La temperatura, el área y la forma del pico diferencian a cada sustancia. De todas formas, el ATD no es un buen método de identificación y debe, por tanto, ser utilizado junto con otras técnicas, como la difracción de rayos X, espectroscopia infrarroja...

Entre los procesos térmicos que pueden tener lugar en los sólidos, se encuentran (2): transiciones de fase, fusión, sublimación, descomposición (térmica o radiolítica), transiciones cristalinas, oxidación, combustión, volatilización, catálisis heterogénea, adición ($A(s) + B(s) \rightarrow AB(s)$), doble descomposición ($AB(s) + CD(s) \rightarrow AD(s) + CB(s)$), etc.

IV.1.2.2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Para la realización del análisis termogravimétrico (ATG) se ha empleado una electrobalanza CAHN 2000, que posee una sensibilidad máxima de $2 \cdot 10^{-7}$ g. La temperatura se ha medido con un termopar Cromel-Alumel colocado externamente a la muestra, pero muy próximo a ella, para minimizar las diferencias entre la temperatura teórica y la real. El calentamiento se ha realizado en un horno tubular CHESA, con una temperatura máxima de trabajo de 1273 K, conectado a un programador de temperatura controlado por un microcomputador Rockwell, modelo AIM 6500. La toma de datos se ha llevado a cabo con un registrador Konik doble canal, multimargen (1-50 mV) y multivelocidad (1-30 cm/h).

Las muestras, en una cantidad que oscila entre 10 y 35 mg y colocadas en un portamuestras de platino, se han calentado desde temperatura ambiente hasta 1123 K, a una velocidad de calentamiento de 10 K min^{-1} . El calentamiento se ha llevado a cabo en un pequeño flujo de nitrógeno con el fin de facilitar la eliminación, principalmente, del agua desprendida y evitar condensaciones indeseables de la misma en el tubo. Antes de proceder a cada medida se ha realizado un calibrado previo de la balanza.

Se han realizado medidas de espectrometría de masas para monitorizar la salida de H_2O y CO_2 [$m/z (\text{H}_2\text{O}^+) = 18$ y $m/z (\text{CO}_2^+) = 44$] durante el calentamiento de algunos sólidos. Para ello se ha colocado un espectrómetro VG-Sensorlab a la salida de un reactor de cuarzo introducido en un horno calefactor. Las muestras se calcinaron, hasta 973 K, en una corriente de argón de 50 mL min^{-1} . La velocidad de calentamiento ha sido de 10 K min^{-1} . Se ha utilizado un peso de sólido de 0.200 g. La cantidad de CO_2 desprendida ha sido determinada mediante una calibración previa.

El análisis térmico diferencial (ATD) se ha llevado a cabo en una estación de análisis térmico TAS100 Rigaku. Las muestras se han preparado como se ha indicado anteriormente. El calentamiento se ha realizado desde 298 a 1073 K, a una velocidad de 4 K min^{-1} .

IV.1.2.3. RESULTADOS

IV.1.2.3.1. ORTOFOSFATOS DE MAGNESIO

En la tabla IV.1.2.1 se dan los valores de porcentaje de pérdida de peso total entre temperatura ambiente y 1123 K, para varios ortofosfatos de magnesio. Las únicas pérdidas de peso que se dan en estos sólidos corresponden a la pérdida de agua de hidratación. En la figura IV.1.2.1 se dan las curvas de pérdida de peso para tres ortofosfatos de magnesio, uno comercial y dos sintetizados por nosotros por diferentes procedimientos. Como puede observarse, tanto el comercial, MgP_C , como el sintetizado a partir de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y H_3PO_4 , denominado $\text{MgP}(\text{OH,H})$, presentan unas curvas ATG muy coincidentes. Esta pérdida de peso está centrada, aproximadamente, a 442 K, como se desprende de la curva de pérdida de peso, así como de la curva de análisis térmico diferencial, dada en la figura IV.1.2.2, que presenta un pico endotérmico agudo a esta temperatura. Por otro lado, el sólido $\text{MgP}(\text{Cl,H,op})$, precipitado con óxido de propileno, presenta pérdidas de peso ligeramente diferentes, que tienden a producirse a menores temperaturas. Estas diferencias pueden deberse al distinto grado de hidratación y al desprendimiento de óxido de propileno durante el calentamiento. Cabe recordar aquí, que los dos primeros sólidos poseen 8 moléculas de agua de hidratación en su estructura. Además, estos sólidos presentan una pérdida de peso total muy cercana a la teórica para el $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, que sería del 35.4 %. Sin embargo, para el sólido $\text{MgP}(\text{Cl,H,op})$ se propuso mediante rayos X la estructura $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$. Esta puede ser la razón de las diferencias entre las curvas ATG y ATD de estos sólidos.

Tabla IV.1.2.1. Porcentajes de pérdida de peso total para varios ortofosfatos de magnesio. T=298-1123 K.

| SOLIDO | PERDIDA TOTAL |
|------------------------------|---------------|
| | (% peso) |
| MgP_C | 37.1 |
| $\text{MgP}(\text{OH,H})$ | 36.3 |
| $\text{MgP}(\text{Cl,H,op})$ | 44.4 |

Además del pico endotérmico, ya comentado, en el análisis térmico diferencial del sólido MgP_C , se distingue un pico exotérmico pequeño a una temperatura aproximada de 920 K. Este pico corresponde a la transición de $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ amorfo a $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ cristalino, corroborando el análisis de rayos X, por ejemplo del sólido MgP_C , dado en la figura IV.1.1.

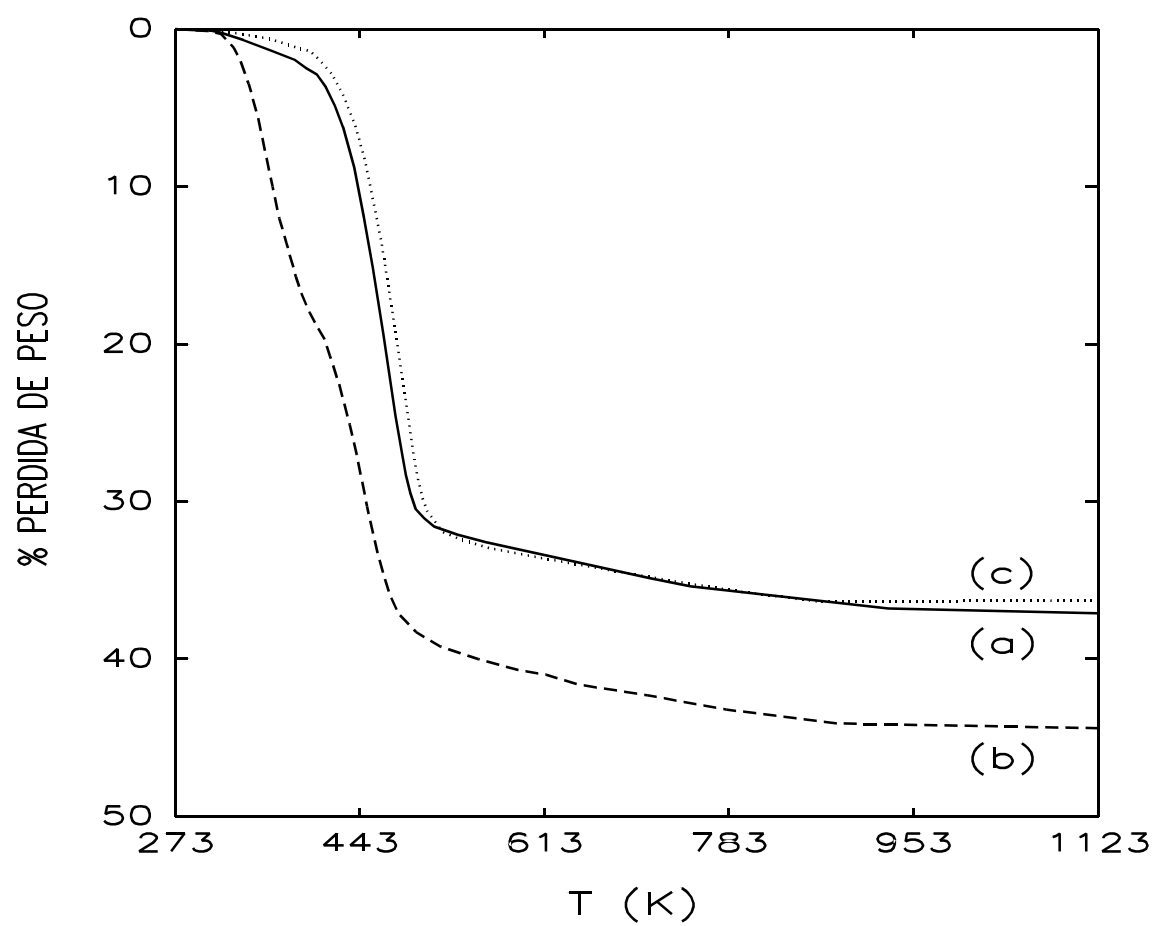


Figura IV.1.2.1

Curvas ATG para los sólidos MgP_c (a), $\text{MgP}(\text{Cl}, \text{H}, \text{op})$ (b) y $\text{MgP}(\text{OH}, \text{H})$ (c).

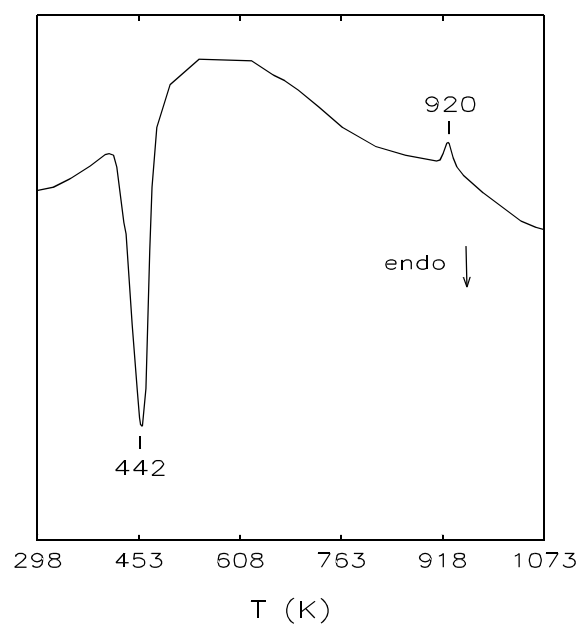


Figura IV.1.2.2
Curva ATD para el ortofosfato de magnesio comercial MgP_c .

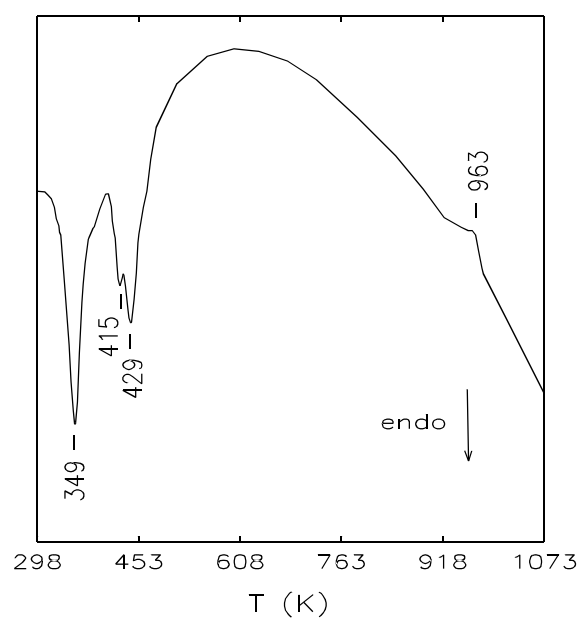


Figura IV.1.2.3
Curva ATD para el sólido $\text{MgP}(\text{Cl}, \text{H}, \text{op})$.

A una temperatura ligeramente superior también se obtiene el pico exotérmico en la curva ATD del sólido $\text{MgP}(\text{Cl,H,op})$, dada en la figura IV.1.2.3. Esta curva presenta varios picos endotérmicos a baja temperatura, uno a 349 K y el otro, desdoblado, aproximadamente a 420 K. El primero puede estar relacionado con el $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ y, el último, con el observado para el MgP_C .

En la figura IV.1.2.4 se dan la curva de ATG para el sólido sintetizado a partir de cloruro de magnesio y ácido fosfórico precipitado con NaOH, denominado $\text{MgP}(\text{Cl,H})$, y las correspondientes al mismo, pero lavado con isopropanol o agua destilada. Tanto el sólido no lavado como el lavado con isopropanol presentan curvas paralelas, aunque la pérdida total es menor para el lavado (tabla IV.1.2.2). El cambio más importante se produce cuando el sólido se lava con agua destilada. Mediante análisis de rayos X se comprobó que este tratamiento provocaba un aumento en el grado de hidratación. En ATG se observa, como cabía esperar, un aumento en el porcentaje de pérdida de peso total. Sin embargo, aunque por análisis de rayos X tanto para el sólido no tratado como para el lavado con isopropanol parecía corresponder un grado de hidratación entre 8 y 10 moléculas de agua, por el análisis térmico gravimétrico se distinguen pérdidas de peso a temperaturas inferiores a las típicas para los sólidos con este grado de hidratación que, si bien podría tratarse de agua adsorbida o agua de hidratación correspondiente a impurezas coprecipitadas, su alta proporción en la pérdida total hace pensar en la existencia de $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$, aunque sus bandas de difracción no se distingan claramente. Esto se constata en el análisis ATD (figura IV.1.2.5) donde se aprecia, en el sólido lavado con agua, un pico endotérmico intenso a 348 K y otro mucho más pequeño a 433 K. En el sólido no lavado se aprecian dos picos similares en intensidad, a 353 y 438 K. Según esto, el pico exotérmico aproximadamente a 350 K, debe corresponder a la pérdida de agua en especies con 22 moléculas de agua de hidratación, mientras que el pico sobre 435 K parece corresponder a la pérdida de agua en especies octa y/o decahidratadas.

Tabla IV.1.2.2. Porcentajes de pérdida de peso total para ortofosfatos de magnesio sintetizados a partir de cloruro de magnesio y ácido fosfórico. T=298-1123 K.

| SOLIDO | PERDIDA TOTAL |
|-----------------------------|---------------|
| | (% peso) |
| $\text{MgP}(\text{Cl,H})$ | 48.1 |
| $\text{MgP}(\text{Cl,H,i})$ | 35.5 |
| $\text{MgP}(\text{Cl,H,l})$ | 52.8 |

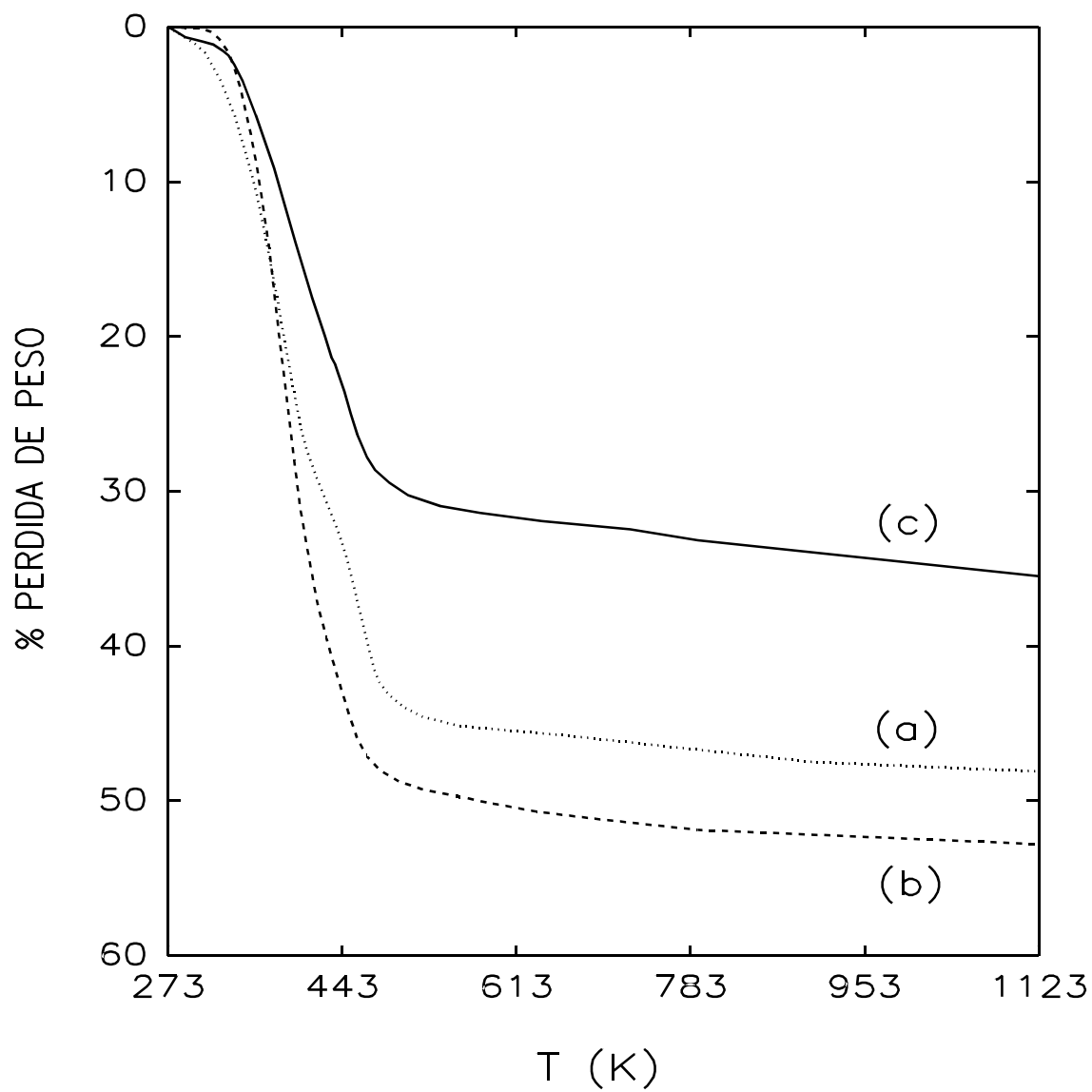


Figura IV.1.2.4

Curvas ATG de los sólidos $\text{MgP}(\text{Cl},\text{H})$ (a), $\text{MgP}(\text{Cl},\text{H},\text{l})$ (b) y $\text{MgP}(\text{Cl},\text{H},\text{i})$ (c).

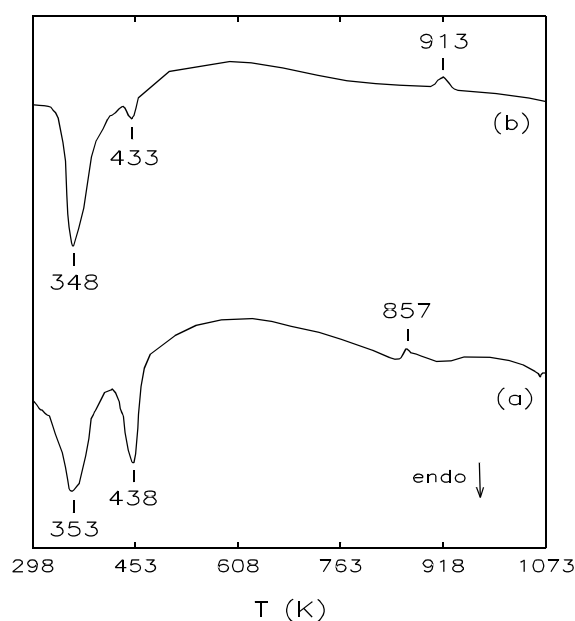


Figura IV.1.2.5
Curvas ATD para los sólidos $\text{MgP}(\text{Cl},\text{H})$ (a) y $\text{MgP}(\text{Cl},\text{H},\text{I})$ (b).

Por otro lado, en las curvas ATD de los sólidos anteriores se aprecian, de nuevo, dos picos exotérmicos, a 913 K para el sólido lavado con agua y a 857 K para el no lavado. Estos picos deben corresponder a la transformación del ortofosfato de magnesio amorfo a cristalino. En el sólido lavado esta transición se produce a temperaturas análogas a las del ortofosfato comercial, pero en el no lavado, se produce a una temperatura menor. Esto podría deberse a la existencia de numerosas impurezas coprecipitadas durante la síntesis, que faciliten esta transición.

Existen ciertas similitudes entre los sólidos anteriores y los ortofosfatos de magnesio sintetizados a partir de nitrato de magnesio y ácido fosfórico precipitados con NaOH. Las curvas ATG se dan en la figura IV.1.2.6, y en la tabla IV.1.2.3 aparecen las pérdidas de peso estimadas para esos sólidos. Pueden hacerse análogas consideraciones a las realizadas anteriormente. Las curvas del sólido sin tratar y del lavado con isopropanol son muy parecidas, presentando pérdidas de agua por debajo de 500 K, aproximadamente. Ambos sólidos presentan otra pérdida entre 750-923 K que, por el contrario, no se encuentra presente en el sólido lavado con agua destilada, lo que indica que esta pérdida de peso está relacionada con una sal soluble que se ha eliminado con este tratamiento, probablemente nitratos formados durante la síntesis del sólido. El sólido lavado con agua presenta, como en el caso anterior, un porcentaje de pérdida de peso total superior al resto. Esta pérdida tiende

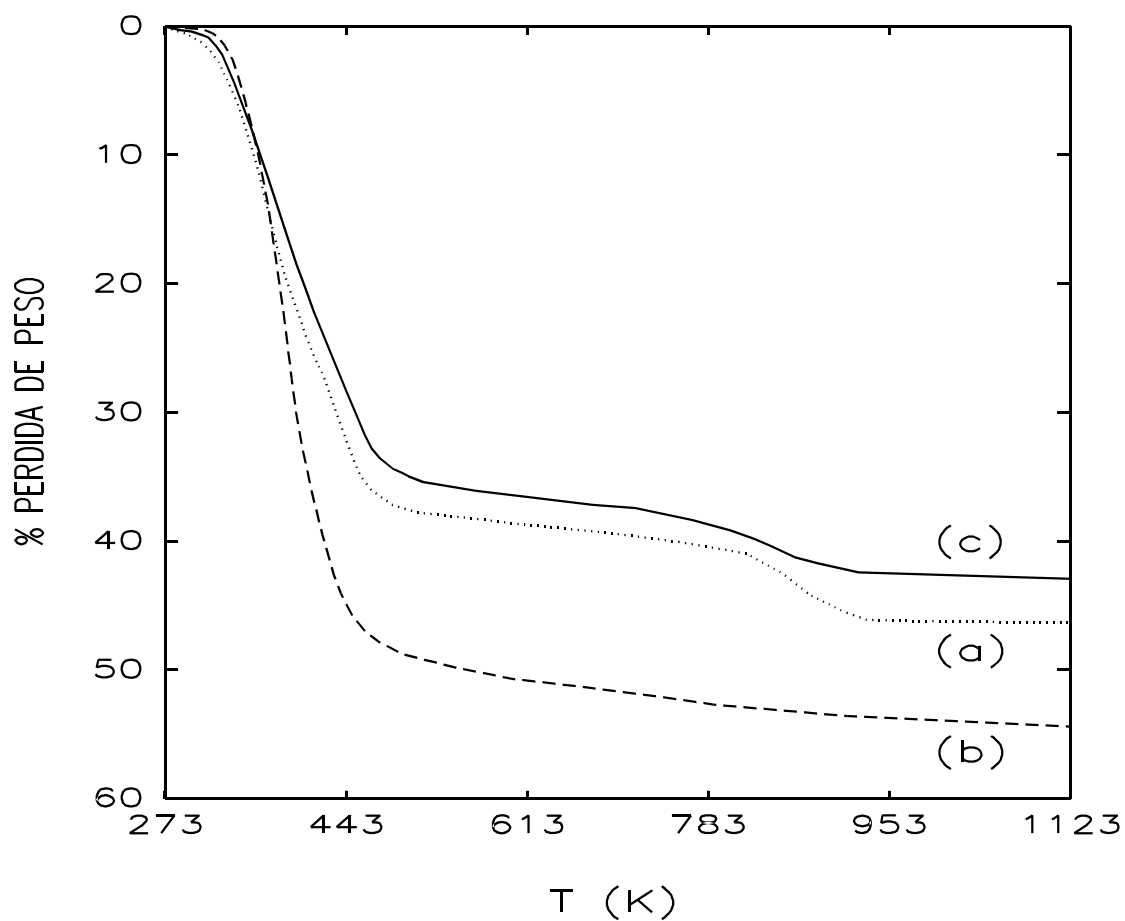


Figura IV.1.2.6

Curvas ATG para los sólidos sintetizados a partir de nitrato sódico y ácido fosfórico:
 MgP(N,H) (a), MgP(N,H,l) (b) y MgP(N,H,i) (c).

a producirse hacia menores temperaturas que en los otros. Esta diferenciación en las temperaturas a las que se pierde agua de cristalización puede observarse mejor en los correspondientes ATD (figura IV.1.2.7). Como en casos anteriores, en el caso del sólido no tratado, MgP(N,H), la pérdida de agua se produce a dos temperaturas, 349 y 431 K que, como se comentó anteriormente, podría corresponder a sólidos hidratados con 22 y 8 ó 10

moléculas, respectivamente. El análisis de rayos X no permite establecer, con certeza, una estructura determinada, debido a la falta de cristalinidad. En el caso del sólido lavado con agua, MgP(N,H,l), sólo aparece el primero de esos picos (el endotérmico a 348 K), habiéndose establecido por rayos X una estructura de $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ para este sólido.

Tabla IV.1.2.3. Porcentajes de pérdida de peso para ortofosfatos de magnesio sintetizados a partir de nitrato de magnesio y ácido fosfórico. T=298-1123 K.

| SOLIDO | PERDIDA TOTAL (% peso) | % PERDIDA (T*) |
|------------|------------------------|----------------|
| MgP(N,H) | 46.3 | 5.1 (860) |
| MgP(N,H,i) | 42.9 | 4.7 (833) |
| MgP(N,H,l) | 54.4 | - |

*, temperatura media del intervalo (K).

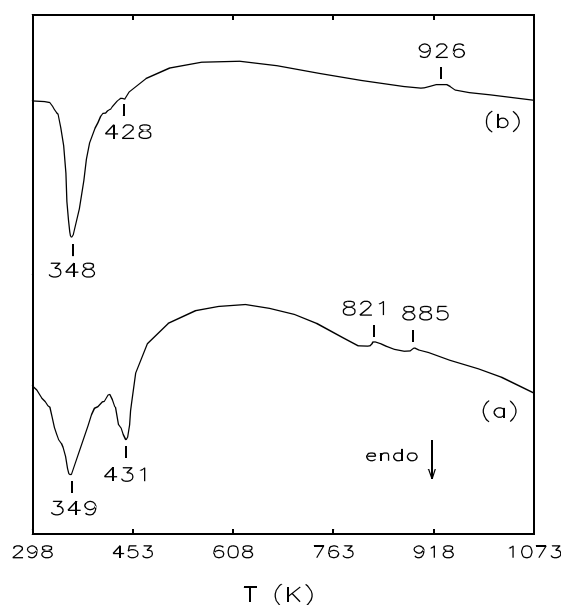


Figura IV.1.2.7

Curvas ATD para los sólidos MgP(N,H) (a) y MgP(N,H,l) (b).

Además de los picos anteriores, aparece en las curvas ATD una serie de pequeños picos exotérmicos, a alta temperatura. En el caso del sólido lavado con agua se presenta un sólo pico a 926 K asociado, probablemente, como en casos anteriores, a la transformación de $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ amorfo en cristalino. Para el sólido no tratado existen dos picos exotérmicos a 821 y 885 K, posiblemente relacionados con cambios de fase de especies presentes en este sólido que, como pudimos comprobar mediante DRX, presenta una estructura compleja formada por varios tipos de ortofosfatos de magnesio y ortofosfatos de magnesio y sodio.

A la vista de estos últimos resultados queda más claro que el sólido $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ pierde agua alrededor de 350 K.

También se han realizado las curvas ATG para los sólidos anteriores sometidos a un proceso de lavado con una disolución de Na_2CO_3 . Así, se han obtenido los sólidos $\text{MgP}(\text{Cl},\text{H},\text{IC})$, $\text{MgP}(\text{N},\text{H},\text{IC})$, cada uno de ellos, a su vez, lavado con agua destilada o isopropanol. Las curvas ATG para estos sólidos se dan en las figuras IV.1.2.8 y IV.1.2.9. Las conclusiones que pueden obtenerse son análogas a las de los sólidos no sometidos a este tratamiento. Las pérdidas de peso se dan en las tablas IV.1.2.4 y IV.1.2.5.

Tabla IV.1.2.4. Porcentajes de pérdida de peso total para ortofosfatos de magnesio sintetizados a partir de cloruro de magnesio y ácido fosfórico, y lavados con una disolución de Na_2CO_3 . T=298-1123 K.

| SOLIDO | PERDIDA TOTAL (% peso) |
|---|---------------------------|
| $\text{MgP}(\text{Cl},\text{H},\text{IC})$ | 47.8 |
| $\text{MgP}(\text{Cl},\text{H},\text{IC},\text{i})$ | 20.4 |
| $\text{MgP}(\text{Cl},\text{H},\text{IC},\text{l})$ | 44.8 |

Tabla IV.1.2.5. Porcentajes de pérdida de peso para ortofosfatos de magnesio sintetizados a partir de nitrato de magnesio y ácido fosfórico. T=298-1123 K.

| SOLIDO | PERDIDA TOTAL (% peso) | % PERDIDA (T*) |
|--|------------------------|----------------|
| $\text{MgP}(\text{N},\text{H},\text{IC})$ | 46.9 | 7.0 (872) |
| $\text{MgP}(\text{N},\text{H},\text{IC},\text{i})$ | 42.9 | 4.1 (864) |
| $\text{MgP}(\text{N},\text{H},\text{IC},\text{l})$ | 54.6 | - |

*, temperatura media del intervalo (K).

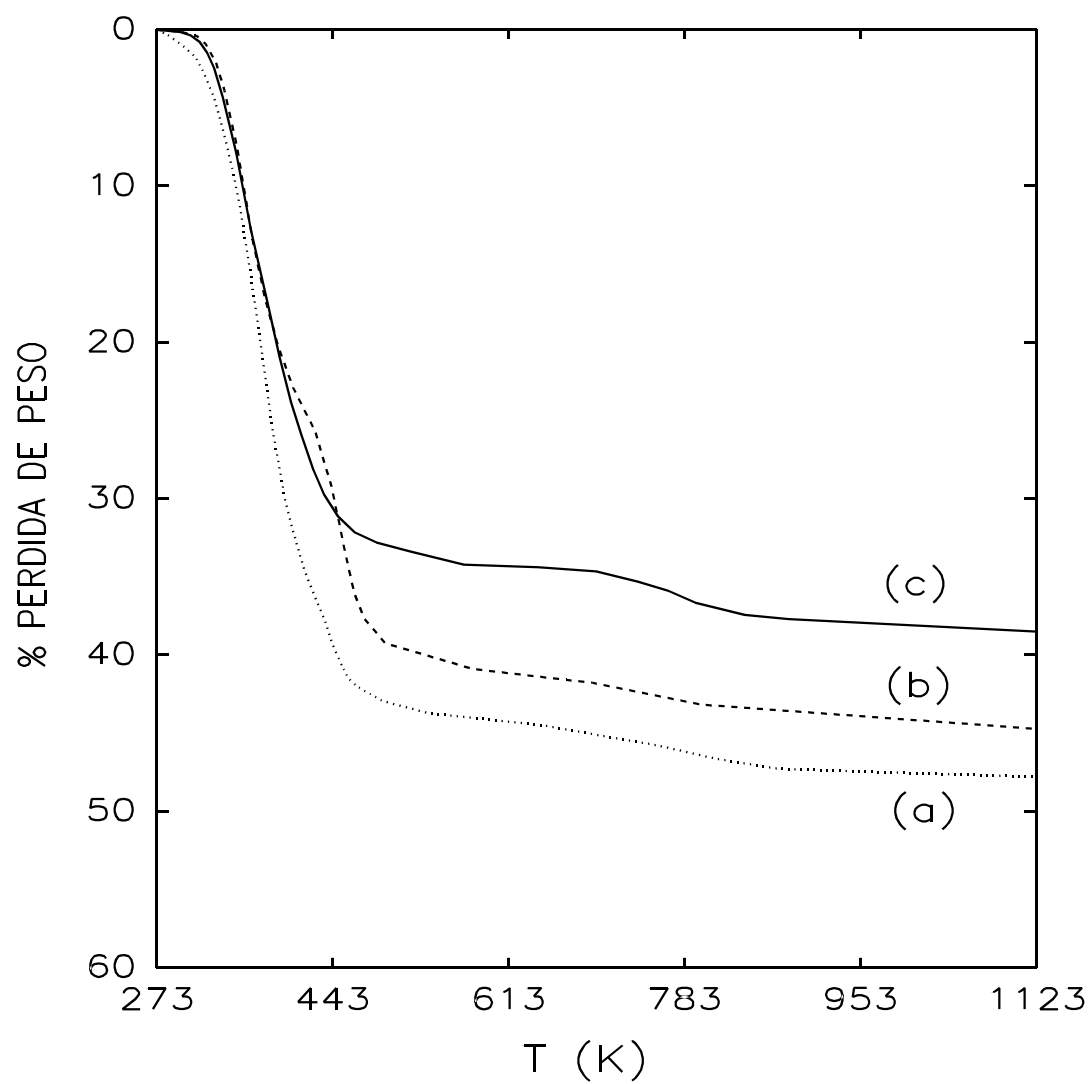


Figura IV.1.2.8

Curvas ATG para los sólidos $\text{MgP}(\text{Cl}, \text{H}, \text{IC})$ (a), $\text{MgP}(\text{Cl}, \text{H}, \text{IC}, \text{l})$ (b) y $\text{MgP}(\text{Cl}, \text{H}, \text{IC}, \text{i})$ (c).

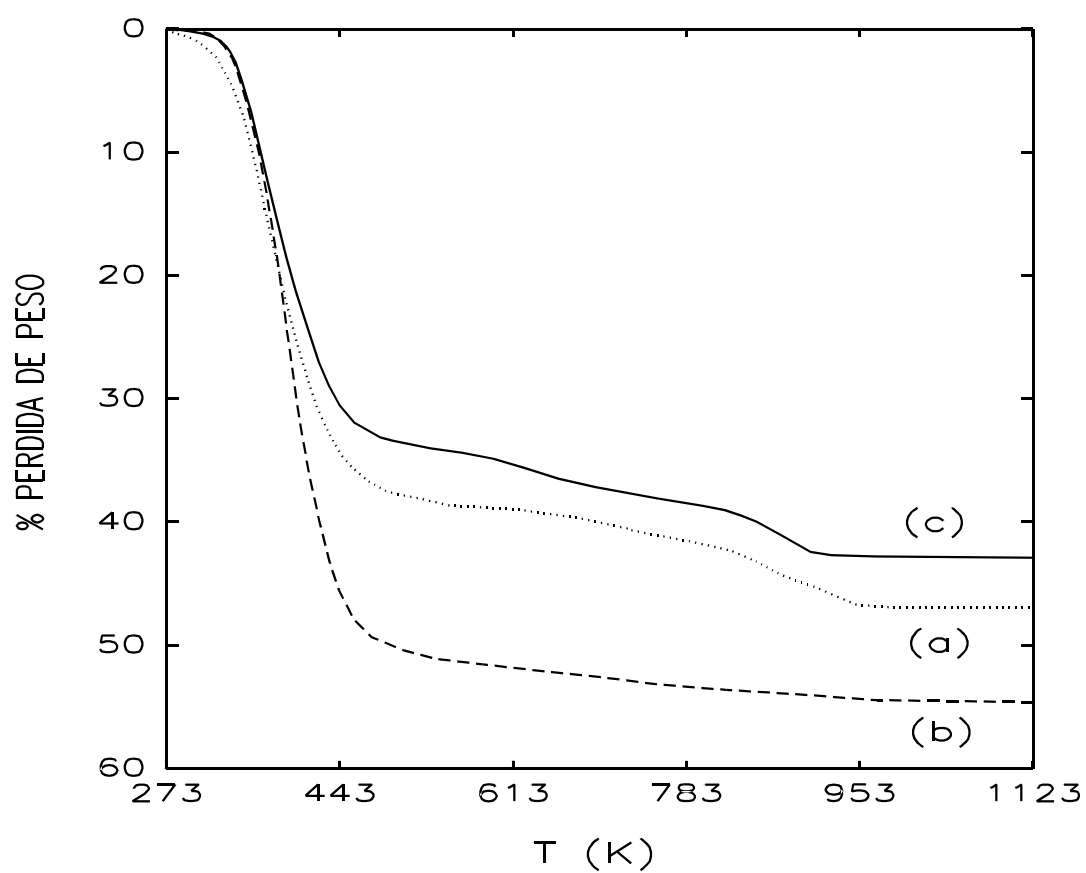


Figura IV.1.2.9

Curvas ATG para los sólidos sintetizados a partir de nitrato de magnesio y ácido fosfórico, tratados con Na_2CO_3 : $\text{MgP}(\text{N,H,IC})$ (a), $\text{MgP}(\text{N,H,IC,l})$ (b) y $\text{MgP}(\text{N,H,IC,i})$ (c).

Estos resultados son comparables a los obtenidos por Kanazawa *et al.* (3) y Bakaev *et al.* (4). Kanazawa *et al.* realizaron el análisis ATG y ATD para un $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$, encontrando que este sólido se descompone en aire a 313-323 K. Por otro lado, Bakaev *et al.* informan de cuatro efectos térmicos en la curva de calentamiento de este sólido. A 343 K se eliminan 16.5 moles de agua. La pérdida total de peso, después del segundo endoeffecto a 413-493 K, es 55 % ó 20 moles de agua. A 693 K el agua residual es eliminada. El efecto exotérmico a 953 K se debe a la cristalización de $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ anhidro.

En la figura IV.1.2.10 se dan las curvas ATG para el sólido sintetizado a partir de cloruro de magnesio y fosfato bisódico, $\text{MgP}(\text{Cl},\text{Na})$, así como para el sólido obtenido a partir de éste por digestión con carbonato sódico, y para el sólido resultante al lavar este fosfato con agua. En la tabla IV.1.2.6 se dan las pérdidas totales para estos sólidos.

Tabla IV.1.2.6. Porcentajes de pérdida de peso total para los ortofosfatos de magnesio sintetizados a partir de cloruro de magnesio y fosfato bisódico. T=298-1123 K.

| SOLIDO | PERDIDA TOTAL |
|---|---------------|
| | (%peso) |
| $\text{MgP}(\text{Cl},\text{Na})$ | 51.7 |
| $\text{NaMgP}(\text{Cl},\text{Na},\Delta\text{C})$ | 39.4 |
| $\text{MgP}(\text{Cl},\text{Na},\Delta\text{C},773,\text{l})$ | 45.1 |

El primer sólido, $\text{MgP}(\text{Cl},\text{Na})$, presenta una sola pérdida de agua típica de un sólido $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$, que es la especie que se detectó por rayos X. Presenta, como es característico para estos sólidos, una pérdida de peso total elevada. Cuando este sólido se somete a digestión con Na_2CO_3 se producen cambios importantes en la curva ATG, reflejando los profundos cambios estructurales, estudiados mediante rayos X anteriormente. En la figura IV.1.2.11 se dan las curvas de desprendimiento de H_2O y CO_2 monitorizados por espectrometría de masas. Es difícil asignar las pérdidas en este sólido debido a su complejidad estructural. La primera pérdida, por debajo de 393 K, puede deberse a agua de cristalización de especies no detectadas por rayos X y/o agua fisisorbida, ya que en el ATG-EM no existen picos de desprendimiento de agua por debajo de 423 K. Se produce una segunda etapa de pérdida de peso, con escasa pendiente, entre 433 y 578 K (la pérdida de peso en este intervalo es del 5.9 %). En esta etapa, en la que sólo se desprende agua, podría eliminarse tanto agua de cristalización procedente de $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ como de los carbonatos de magnesio que pudieran haberse formado, de manera parecida a la de los

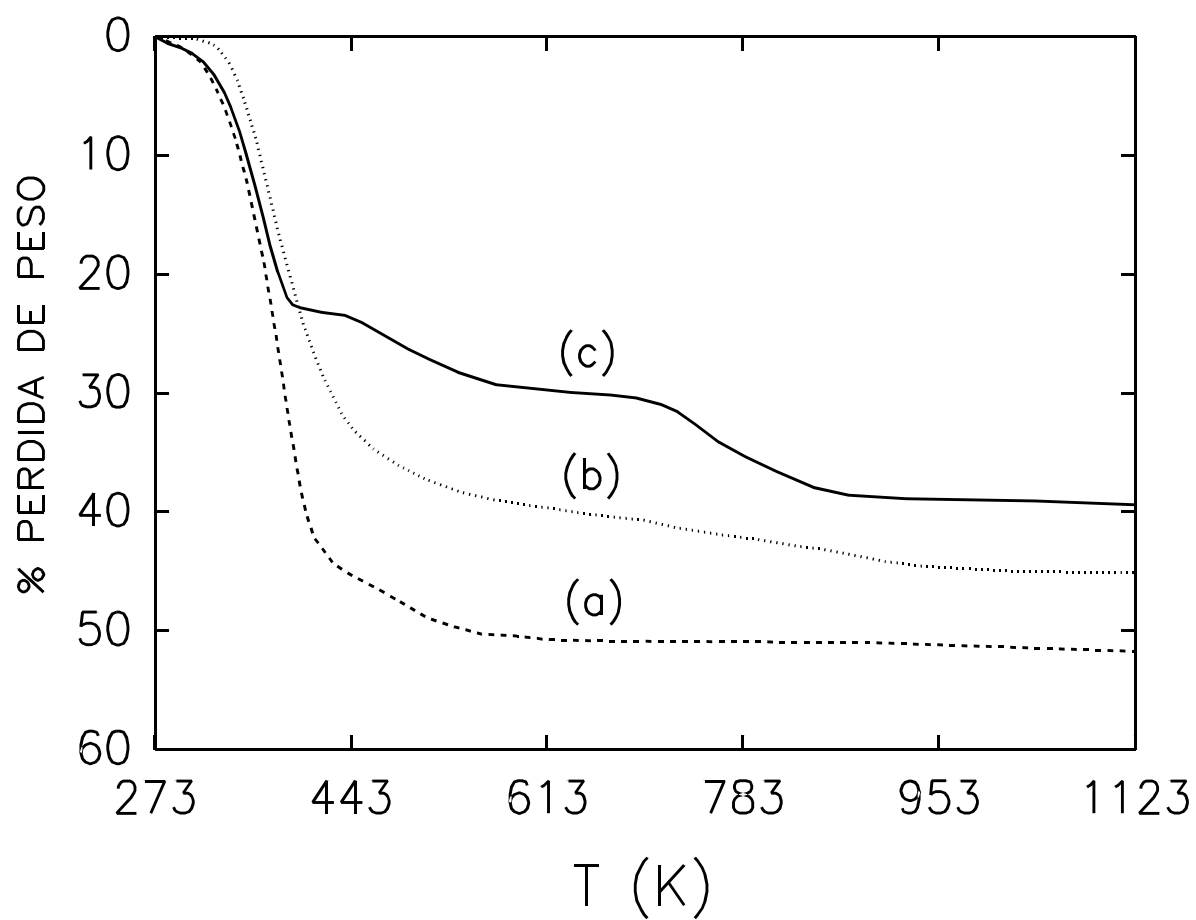


Figura IV.1.2.10

Curvas ATG de los sólidos $\text{MgP}(\text{Cl},\text{Na})$ (a), $\text{NaMgP}(\text{Cl},\text{Na},\Delta\text{C},773,\text{l})$ (b) y $\text{NaMgP}(\text{Cl},\text{Na},\Delta\text{C})$ (c).

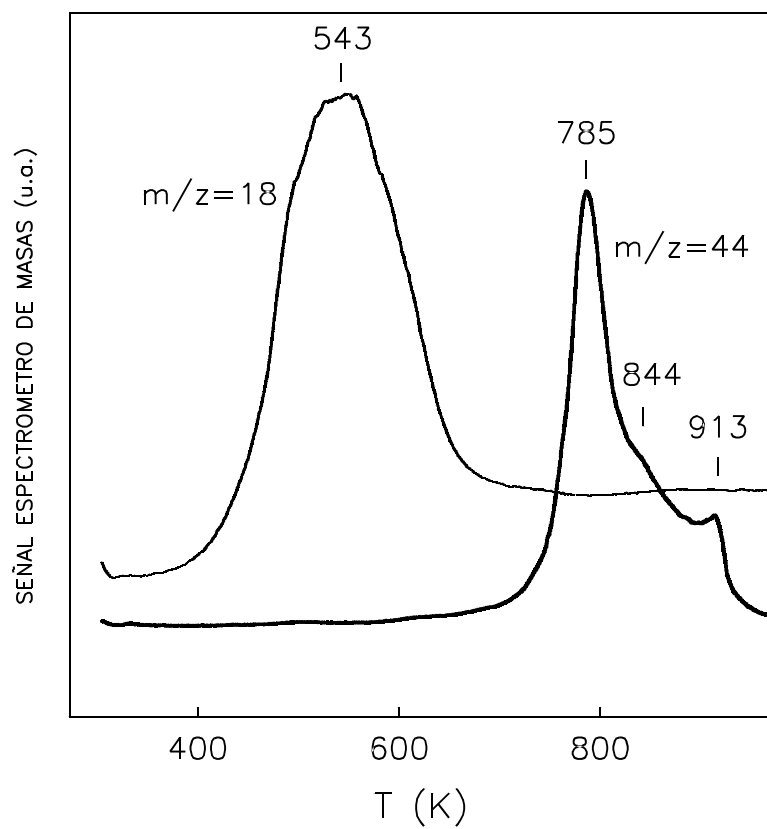


Figura IV.1.2.11

Monitorización de CO_2 y H_2O desprendidos en la calcinación del sólido $\text{NaMgP}(\text{Cl}, \text{Na}, \Delta\text{C})$.

hidroxicarbonatos en el sólido MgO_s . La tercera etapa se produce, aproximadamente, entre 673 y 923 K (esta pérdida supone un 8.6 % según el ATG y 9.5 % según ATG-EM). En esta etapa se produce principalmente CO_2 . En el ATG-EM puede deducirse la existencia de varios tipos de CO_2 eliminado. Estas pérdidas pueden asignarse al desprendimiento de CO_2 procedente de la descomposición de carbonatos de magnesio o de especies como clorocarbonatos o fosfocarbonatos de magnesio, detectadas por análisis de rayos X, en ese intervalo de temperaturas. Posteriormente, se analizará el sólido MgO_s , el CARBAS (que es un hidroxicarbonato de magnesio comercial) y varios sistemas ortofosfato-óxido y se compararán con datos de la bibliografía.

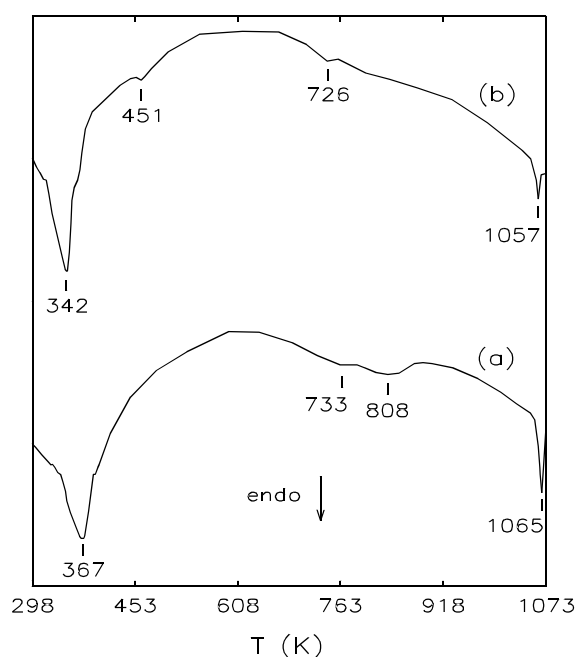


Figura IV.1.2.12

Curvas ATD de los sólidos $\text{MgP}(\text{Cl},\text{Na})$ (a) y $\text{NaMgP}(\text{Cl},\text{Na},\Delta\text{C})$ (b).

En la figura IV.1.2.12 se muestran las curvas ATD de los sólidos $\text{MgP}(\text{Cl},\text{Na})$ y $\text{NaMgP}(\text{Cl},\text{Na},\Delta\text{C})$. Los efectos endotérmicos por debajo de 400 K, hacen pensar en la existencia de $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ en ambos sólidos. Sin embargo, estos resultados contradicen los encontrados mediante rayos X, según los cuales se proponía la existencia de la forma octahidratada para el sólido $\text{NaMgP}(\text{Cl},\text{Na},\Delta\text{C})$. En este caso, la complejidad del difractograma de rayos X no permitió, entonces, la asignación de la fase hidratada con certeza. Ahora sí es posible deducirla con la ayuda de los resultados aportados por ATD. Por otro lado, existen efectos térmicos muy difusos, para ambos sólidos, entre 673-873 K. Aunque son difíciles de asignar, recordemos que en el sólido tratado con carbonato, se producían importantes

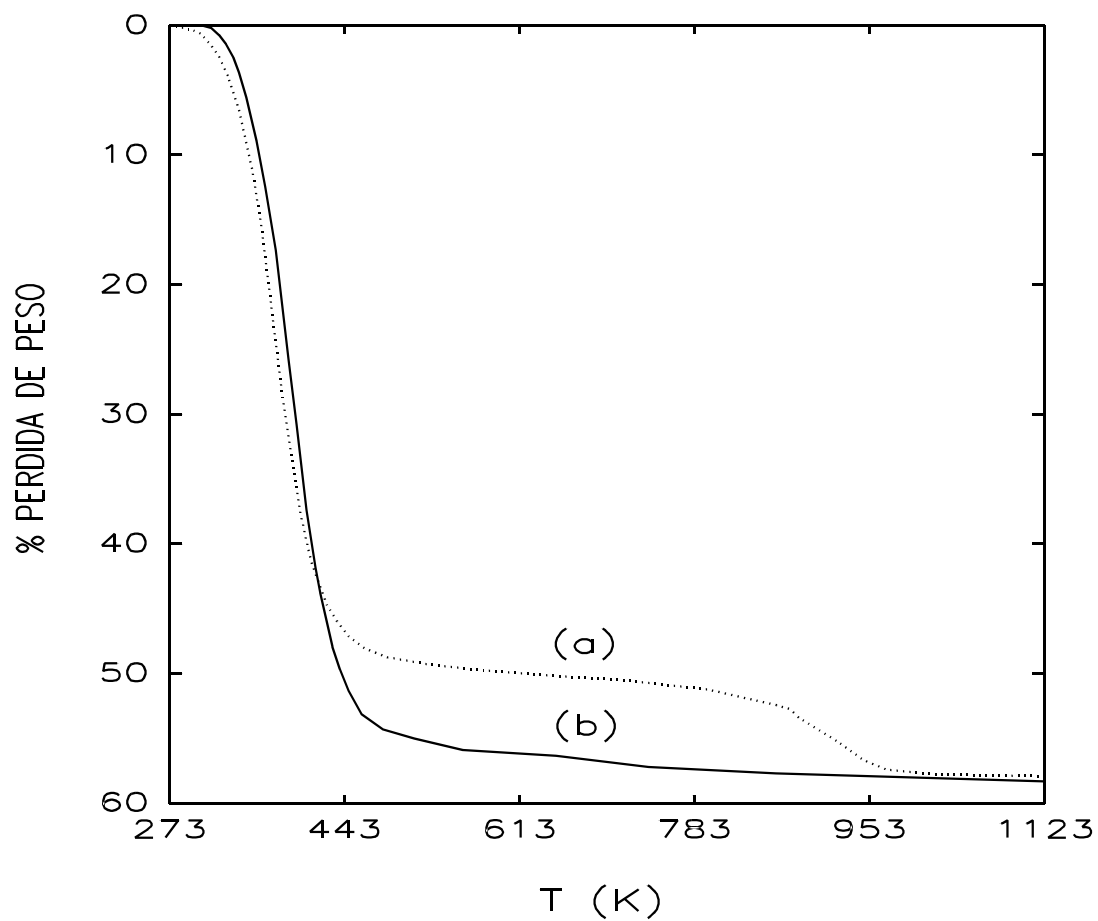


Figura IV.1.2.13

Curvas ATG para los sólidos sintetizados a partir de nitrato de magnesio y fosfato bisódico:
 MgP(N,Na) (a) y MgP(N,Na,I) (b).

cambios estructurales en este intervalo de temperaturas (sección IV.1.1.3.1.2 de esta Memoria). También se producen dos efectos endotérmicos a temperaturas próximas a 1073 K, que pueden estar asociados a reacciones originadas en el estado sólido y que conducen a los cambios estructurales encontrados mediante rayos X.

En la figura IV.1.2.13 se dan la curva ATG para el sólido sintetizado a partir de nitrato de magnesio y fosfato bisódico precipitado con NaOH, MgP(N,Na), y la de este sólido sometido a lavado con agua, MgP(N,Na,l). Ambos sólidos presentan un alto porcentaje de pérdida de peso total (tabla IV.1.2.7). Los dos presentan una gran pérdida de agua prácticamente por debajo de 443 K, que está de acuerdo con la estructura de $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ que se propuso para ambos sólidos por análisis de rayos X. El MgP(N,Na) muestra una pérdida de peso entre 840 y 960 K, aproximadamente. Esta no existe en el sólido lavado, por lo que debe de tratarse de especies solubles. Cabe pensar, por tanto, que cuando se emplea nitrato como fuente de magnesio, y al igual que en el caso del sólido MgP(N,H), pueden quedar nitratos residuales, que se descomponen a elevadas temperaturas.

Tabla IV.1.2.7. Porcentajes de pérdida de peso para ortofosfatos de magnesio sintetizados a partir de nitrato de magnesio y fosfato bisódico.

| SOLIDO | PERDIDA TOTAL (% peso) | % PERDIDA (T*) |
|-------------|------------------------|----------------|
| MgP(N,Na) | 57.9 | 5.1 (913) |
| MgP(N,Na,l) | 58.3 | - |

*, temperatura media del intervalo (K).

El análisis térmico permite confirmar los hechos ya observados mediante análisis de rayos X para los sólidos precipitados con Na_2CO_3 . En la figura IV.1.2.14 se muestran las curvas ATG del MgP(Cl,H,C) secado a temperatura ambiente, y tras un largo período de almacenamiento, al final del cual, mostraba una consistencia pastosa. En el primer caso se confirma la estructura de $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ que se propuso mediante rayos X. El agua se desprende a temperatura más baja (<443 K) en el primer sólido que en el segundo. Además, se ha perdido agua, pasando el porcentaje de pérdida de peso total del 55.9 %, en el primer sólido, al 44.2 %. Los sólidos MgP(Cl,H,C,pH7) y MgP(Cl,H,C,l) presentan curvas análogas a la (a) de la figura IV.1.2.14, con pérdidas totales del 61.1 y 61.2 %, respectivamente. La pérdida de agua de cristalización teórica para un sólido $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ sería del 60.1 %. Como se deduce de estas curvas, durante el almacenamiento se produce una transformación progresiva de $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ en $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, como también se comprobó por difracción de rayos X. Esto ocurre para los tres sólidos. En la figura IV.1.2.15 se muestran

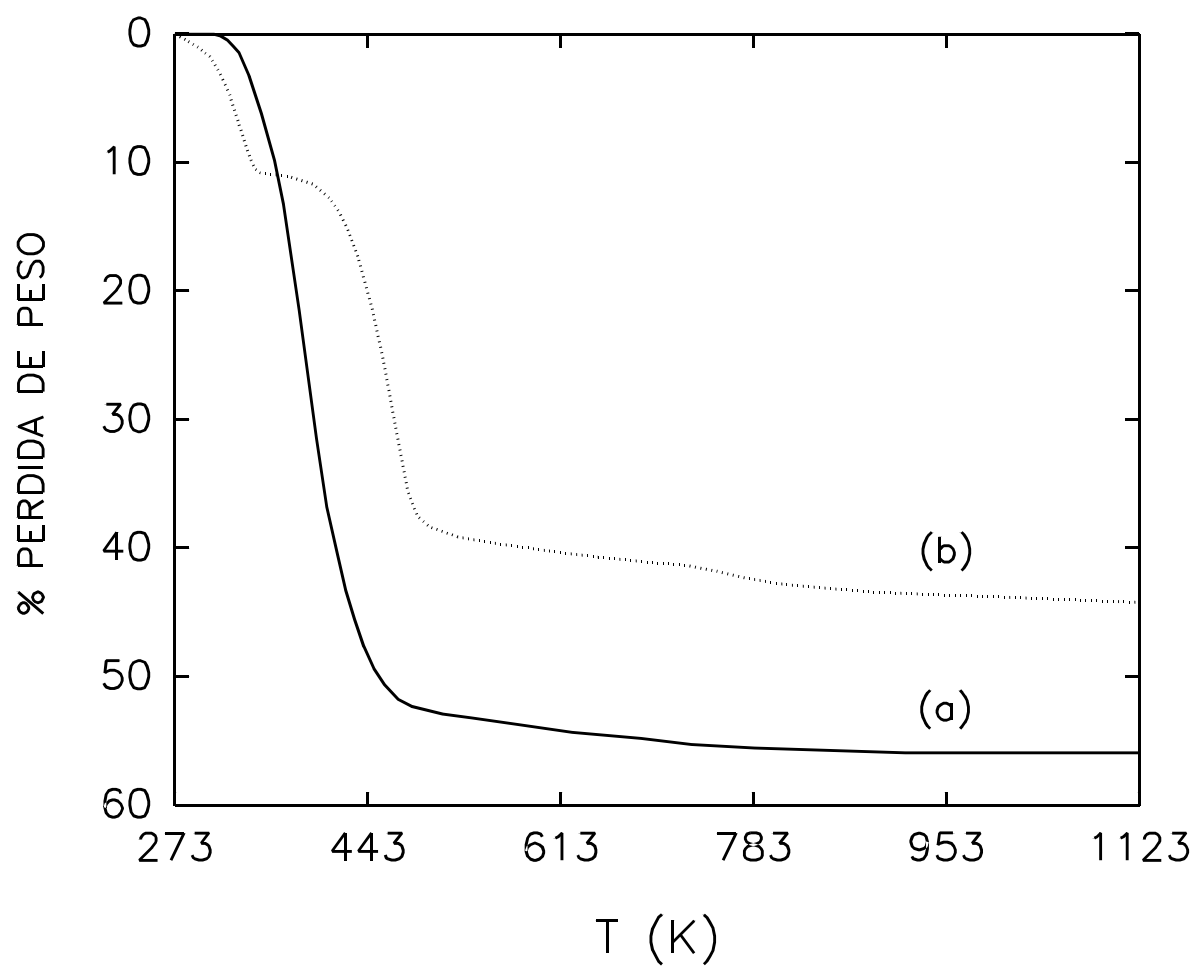


Figura IV.1.2.14

Curvas ATG del sólido $\text{MgP}(\text{Cl,H,C})$ reciente (a) y almacenado durante 3 meses (b).

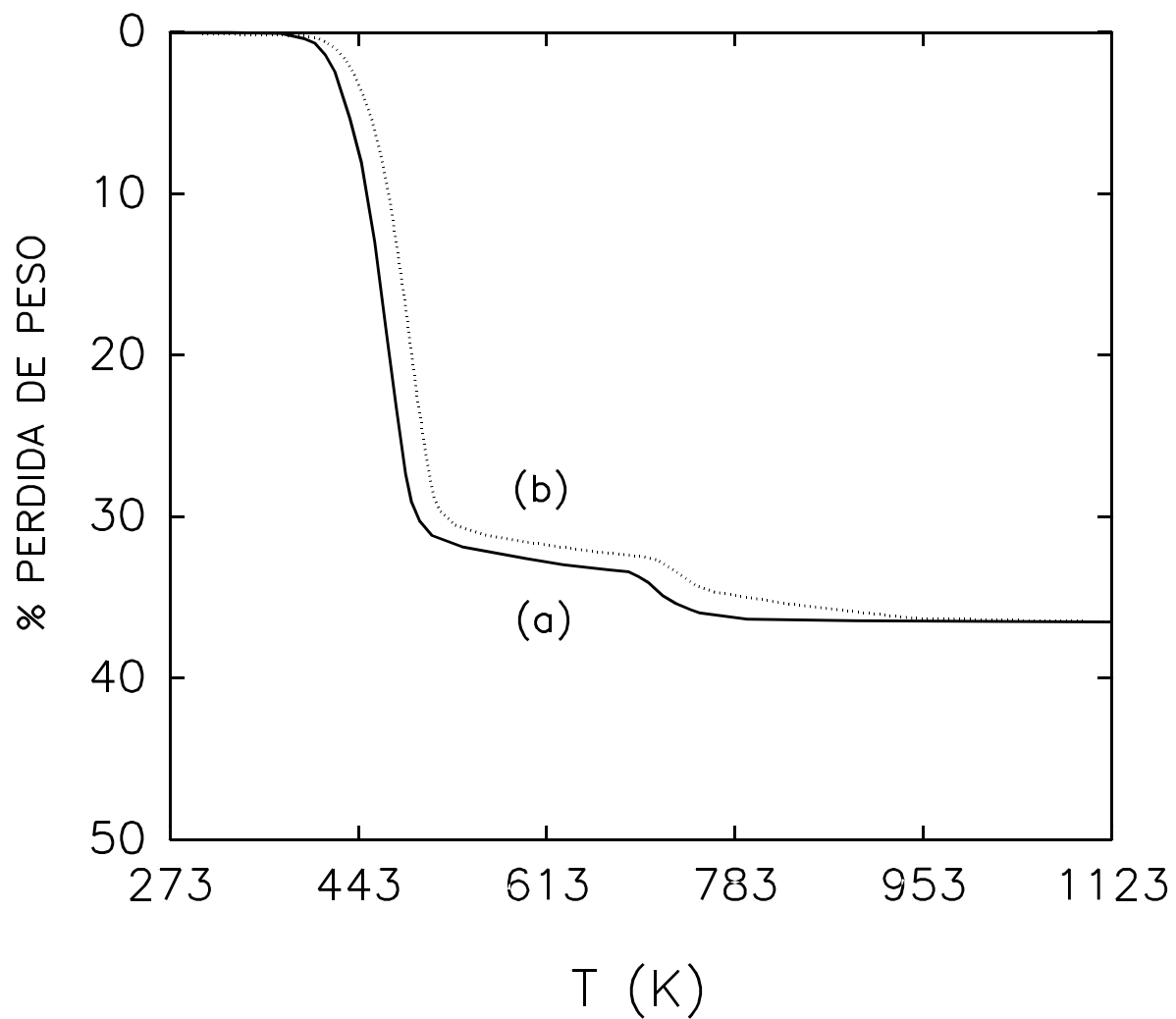


Figura IV.1.2.15
Curvas ATG de los sólidos $\text{MgP}(\text{Cl}, \text{H}, \text{C}, \text{pH}7)$ (a) y $\text{MgP}(\text{Cl}, \text{H}, \text{C}, \text{l})$ (b)
sometidos a un proceso de secado tras el almacenamiento.

las curvas ATG para los sólidos $\text{MgP}(\text{Cl},\text{H},\text{C},\text{pH}7)$ y $\text{MgP}(\text{Cl},\text{H},\text{C},\text{l})$ almacenados y secados, de nuevo. La curva coincide con la de sólidos con estructura de $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. La pérdida total de peso es del 36.5 %, en todos los casos.

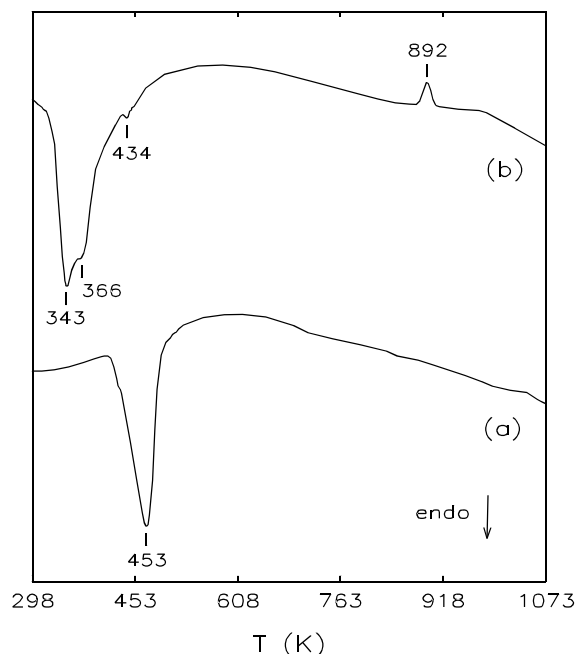


Figura IV.1.2.16

Curvas ATD para el sólido $\text{MgP}(\text{Cl},\text{H},\text{C},\text{pH}7)$ tras almacenarlo durante 3 meses y secarlo (a) y del sólido $\text{MgP}(\text{Cl},\text{H},\text{C})$ recién sintetizado y secado (b).

En la figura IV.1.2.16 se dan las curvas ATD para dos de estos sólidos. El almacenado y secado presenta un pico endotérmico a 453 K, mientras que el recién sintetizado presenta la pérdida de agua a, aproximadamente, 353 K, confirmando lo anterior. Además, en este sólido se observa, claramente, la transición del $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ amorfo a cristalino, a 892 K (pico exotérmico).

El mismo efecto de pérdida de hidratación, durante el almacenamiento, se ha detectado en otros sólidos con estructura $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ como, por ejemplo, $\text{MgP}(\text{N},\text{Na})$ y $\text{MgP}(\text{N},\text{Na},\text{l})$, que se muestran en la figura IV.1.2.17. El efecto es más acentuado para el sólido lavado. En el no lavado apenas se ha producido modificación, al igual, por ejemplo, que con el sólido $\text{MgP}(\text{Cl},\text{Na})$, lo que parece indicar que la presencia de especies extrañas coprecipitadas en el sólido retrasan este proceso.

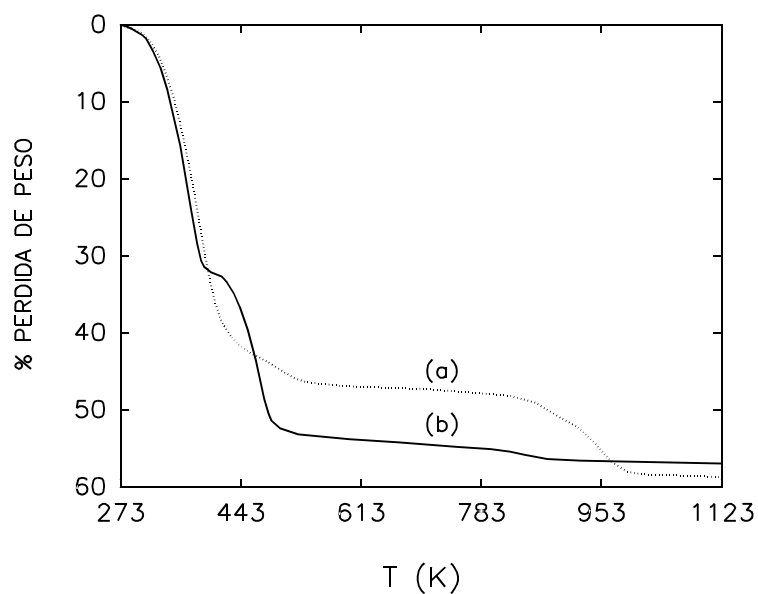


Figura IV.1.2.17

Curvas ATG de los sólidos $\text{MgP}(\text{N,Na})$ (a) y $\text{MgP}(\text{N,Na,l})$ (b) tras ser almacenados.

En la figura IV.1.2.18 se dan las curvas ATG para el ortofosfato de magnesio comercial impregnado con Na_2CO_3 en tres diferentes proporciones. Los porcentajes de pérdida de peso total (tabla IV.1.2.8) y las curvas son análogos entre sí y con los del sólido no impregnado (figura IV.1.2.1 y tabla IV.1.2.1).

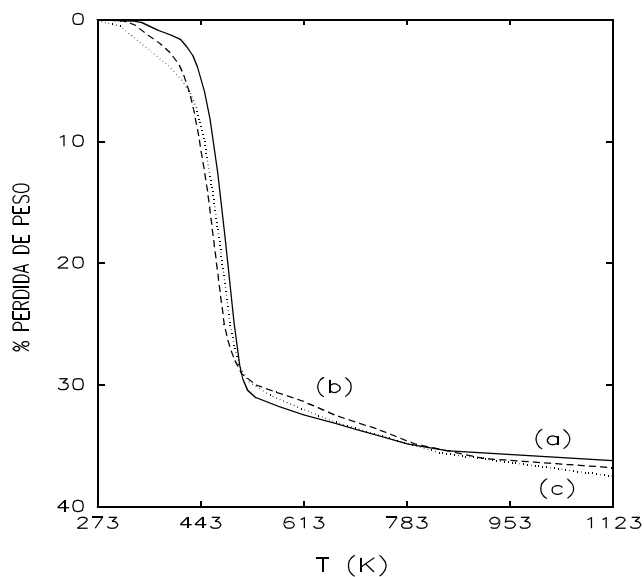


Figura IV.1.2.18

Curvas ATG del sólido MgP_c impregnado con Na_2CO_3 al 1 % (a), 5 % (b) y 10 % (c).

Tabla IV.1.2.8. Porcentajes de pérdida de peso total para ortofosfatos de magnesio impregnados con Na_2CO_3 .

| SOLIDO | PERDIDA TOTAL |
|-----------------------------|---------------|
| | (% peso) |
| MgP_C -1%C | 36.2 |
| MgP_C -5%C | 36.8 |
| MgP_C -10%C | 37.5 |

Las curvas ATG y ATD para el sólido $\text{NaMgP}(\text{MgHP}, \text{Na})$ se dan en las figuras IV.1.2.19 y IV.1.2.20, respectivamente. Se producen dos pérdidas de agua a 347 y 479 K. También se aprecia un pico exotérmico a 789 K, probablemente asociado a cambios de fase. La pérdida de peso total es del 29.0 %. Estas pérdidas y efectos térmicos no coinciden con las de otros sólidos, por lo que podría tratarse de especies NaMgPO_4 hidratadas, que pierdan agua a estas temperaturas.

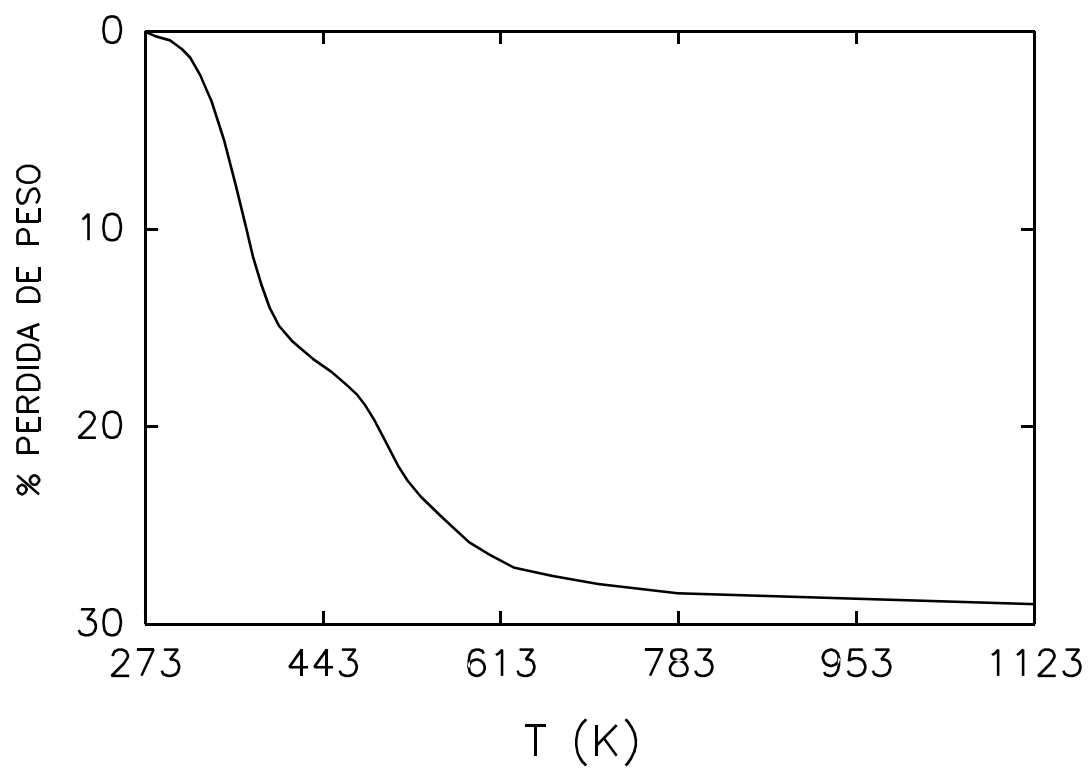


Figura IV.1.2.19
Curva ATG para el sólido $\text{NaMgP}(\text{MgHP}, \text{Na})$.

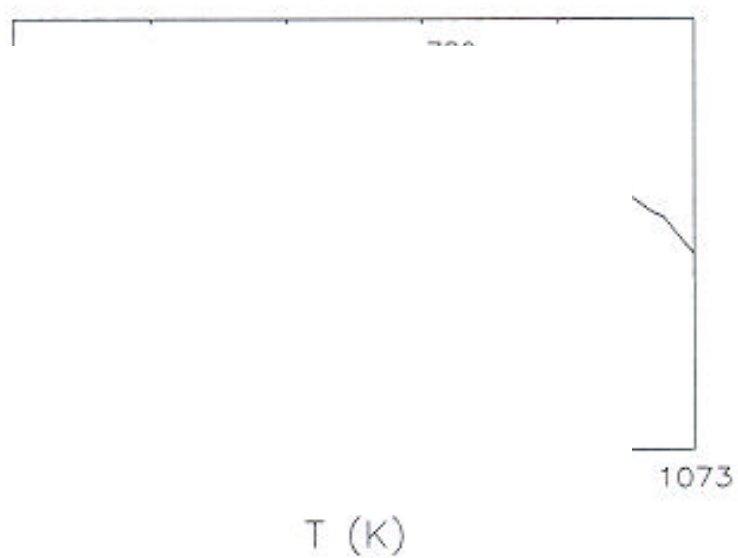


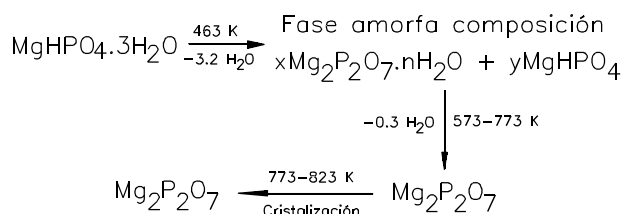
Figura IV.1.2.20
Curva ATD para el sólido $\text{NaMgP}(\text{MgHP}, \text{Na})$.

IV.1.2.3.2. ORTOFOSFATOS ACIDOS DE MAGNESIO

Las curvas ATG para los sólidos MgPP_c y $\text{MgPP}(\text{OH},\text{H})$ se comparan en la figura IV.1.2.21, y los porcentajes de pérdida total de peso en la tabla IV.1.2.9. Las curvas para ambos sólidos son totalmente paralelas, aunque la pérdida de peso del sólido sintetizado es superior a la del comercial. Por análisis de Rayos X se había establecido una estructura de $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ para ambos sólidos. Para una estructura así, la pérdida de peso teórica (de agua de cristalización) sería del 31.0 %, y la total, considerando la transformación en pirofosfato, del 36.1 %. Ambas proporciones son del orden de los valores experimentales encontrados. Los dos sólidos presentan una pérdida de agua a, aproximadamente, 440 K, como se aprecia también en las curvas ATD dadas en la figura IV.1.2.22. Ambos sólidos presentan asimismo una pérdida algo menos pronunciada hasta unos 783 K. En el sólido MgPP_c aparece un pico endotérmico, poco intenso y ancho, que no se aprecia en el otro sólido, a 606 K. Esta pérdida podría asignarse a una eliminación de agua producida por condensación de unidades de ortofosfato, para dar pirofosfato. En los ATD aparecen otros picos pequeños relacionados, posiblemente, con cambios de fase.

Bakaev *et al.* (4) han encontrado tres efectos térmicos en la curva de calentamiento del $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. El primero es un efecto endotérmico a 463 K, debido a la pérdida de 3.2 moles de agua. El segundo es un efecto endotérmico difuso que se observa en un intervalo amplio, desde 573 a 773 K. La pérdida de peso total después del segundo efecto es 36.5 %, lo cual corresponde a 3.5 moles de agua. Entre 773 y 823 K han observado un efecto exotérmico débil. Teniendo en cuenta los datos de rayos X, estos autores han propuesto que el efecto exotérmico a 823 K se debe, probablemente, a la cristalización del pirofosfato. Nuestros resultados también describen un proceso similar.

Comparando los datos de ATG y ATD, rayos X e IR estos autores llegan a la conclusión de que el agua enlazada químicamente, probablemente, se elimina en dos etapas. En la primera toda el agua de cristalización y, aproximadamente, la mitad (0.2-0.5 moles) del agua enlazada químicamente se eliminan a 463-473 K. Un aumento adicional de la temperatura conduce a la eliminación del agua remanente enlazada químicamente. La cristalización del pirofosfato de la fase amorfa tiene lugar sólo después de la completa eliminación del agua. Sobre la base de estos resultados postulan el siguiente esquema de transiciones de fase, durante el calentamiento del $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:



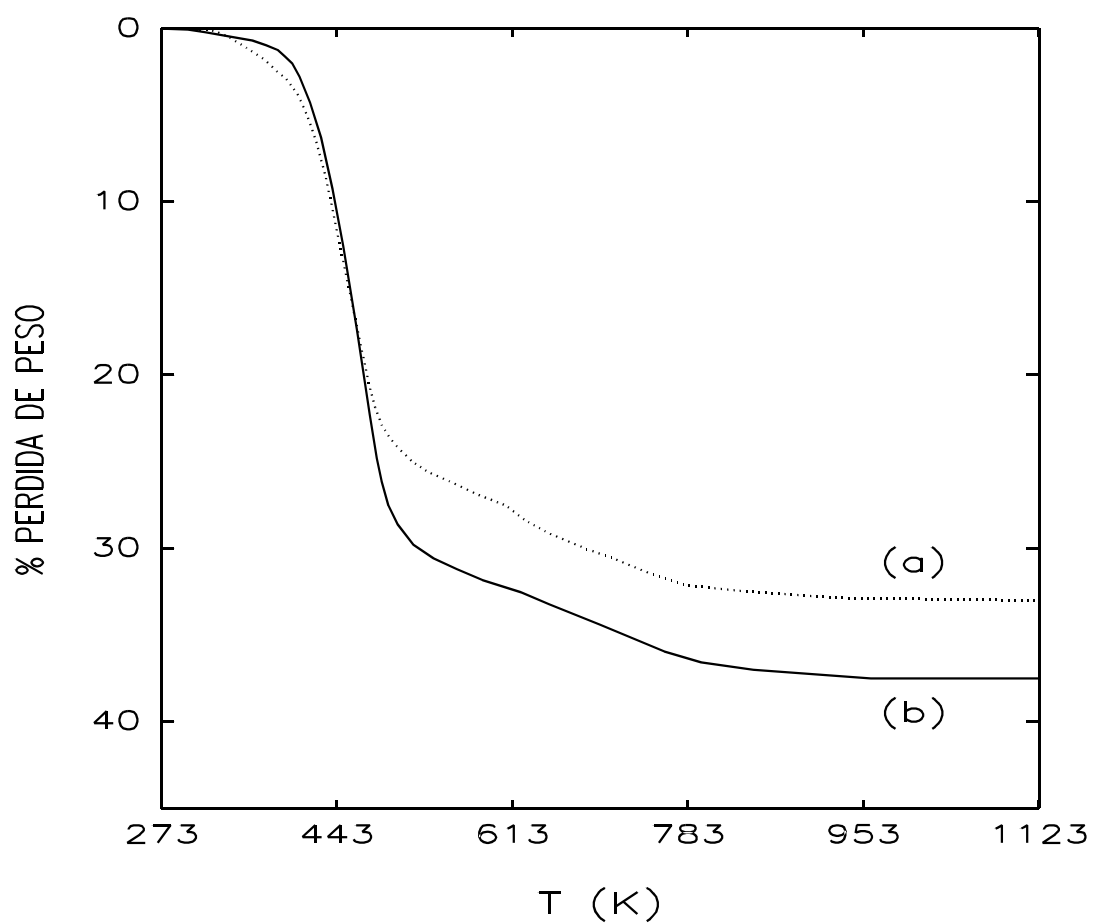


Figura IV.1.2.21
Curvas ATG para dos ortofosfatos ácidos de magnesio:
 MgPP_c (a) y $\text{MgPP}(\text{OH},\text{H})$.

Tabla IV.1.2.9. Porcentajes de pérdida de peso total para ortofosfatos ácidos de magnesio.

| SOLIDO | PERDIDA TOTAL |
|-------------------|---------------|
| | (% peso) |
| MgPP _C | 33.0 |
| MgP(OH,H) | 37.5 |

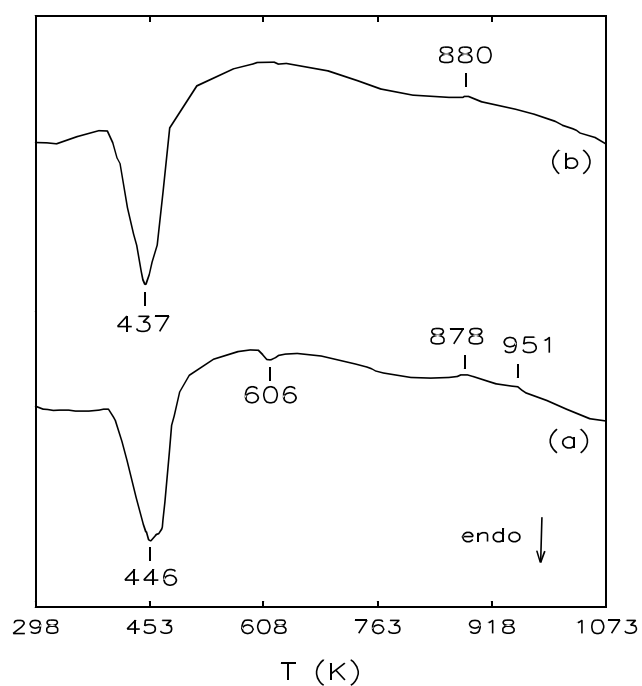
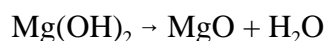


Figura IV.1.2.22
Curvas ATD para los sólidos MgPP_C (a) y MgPP(OH,H) (b).

IV.1.2.3.3. OXIDOS DE MAGNESIO

En la figura IV.1.2.23 se dan las curvas de ATG para el sólido MgO_C , que es un hidróxido de magnesio comercial, y para el MgO_s , sintetizado a partir de cloruro de magnesio y NaOH y sometido a digestión con carbonato de sodio. En la figura IV.1.2.24 se dan los ATD para estos dos sólidos. Los porcentajes de pérdida de peso total son 33.3 % y 41.8 %, respectivamente.

En la curva del sólido comercial sólo se observa una pérdida de peso entre 593-713 K, debida a la eliminación de agua, al producirse la descomposición:



Esta pérdida de peso se corresponde con el pico endotérmico a 661 K en la curva ATD.

Estos resultados coinciden con los dados en la bibliografía, donde se informa de este efecto endotérmico entre 623 y 723 K debido a la pérdida de grupos hidroxilo (5). La temperatura concreta a que se encuentra el pico depende del origen e historia de la muestra, así como de la atmósfera en que se lleve a cabo el calentamiento (6).

Sin embargo, en el sólido MgO_s existe mayor complejidad. Mediante el análisis de rayos X se comprobó que la estructura de este sólido es bastante compleja, presentando especies como NaCl, Mg(OH)_2 , $\text{Na}_2\text{Mg(CO}_3)_2$ y, principalmente, hidroxicarbonatos de magnesio del tipo $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Se producen dos pérdidas de peso hasta 600 K. Ambas pueden asignarse a pérdidas de agua de hidratación. En el primer caso, es agua procedente de especies hidratadas presentes en el sólido o bien agua adsorbida físicamente. El segundo pico registra la pérdida de agua a mayor temperatura (6.2 % de pérdida de peso entre 460-578 K), y procede del agua de cristalización del hidroxicarbonato de magnesio (7). Entre 578-775 K se produce otra pérdida importante de peso, con una inflexión intermedia que se sitúa, aproximadamente, a 704 K (pérdida de peso entre 578-704 K, 17.7 %; y entre 704-775 K, 6.1 %), asociada tanto a la pérdida de agua procedente de la deshidratación de especies como Mg(OH)_2 e hidroxicarbonatos, como a la eliminación de CO_2 procedente de la descomposición de estos hidroxicarbonatos y otros posibles carbonatos existentes.

La curva ATD para este sólido MgO_s presenta siete efectos endotérmicos a 340, 535, 633, 660, 677, 735 y 903 K. Estos efectos pueden asociarse a las pérdidas anteriormente descritas.

Se ha realizado gran cantidad de estudios de carbonatos y carbonatos básicos de magnesio, por ATD. Los carbonatos de magnesio pueden encontrarse en formas deshidratadas e hidratadas. Webb y Heystek (8) han informado que la temperatura del pico endotérmico para el carbonato de magnesio (magnesita), examinado en atmósfera de aire, varía entre 933 y 983 K. La descomposición térmica del $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (nesquehonita) ha sido investigada, entre otros, por Beck (9). Este autor encuentra un doblete endotérmico

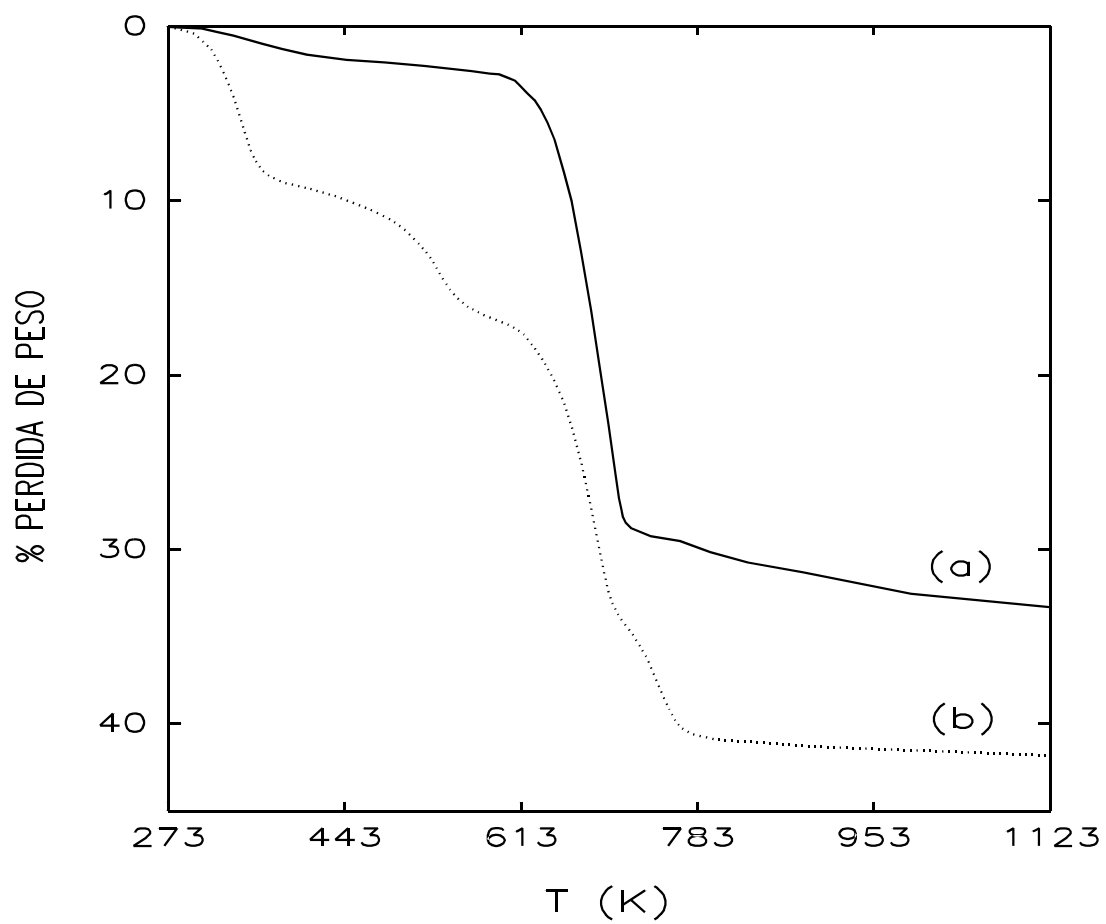


Figura IV.1.2.23

Curvas ATG para el hidróxido de magnesio comercial MgO_c (a) y el sintetizado MgO_s (b).

sobre 473 K, que es atribuido a la pérdida de dos moléculas de agua de cristalización; un pico endotérmico a 673-723 K, debido a la pérdida de la molécula remanente de agua, y un doblete endotérmico, aproximadamente, entre 773-873 K, asignado a la descomposición del carbonato. Estas suposiciones han sido confirmadas por Konstant y Vaivads (10).

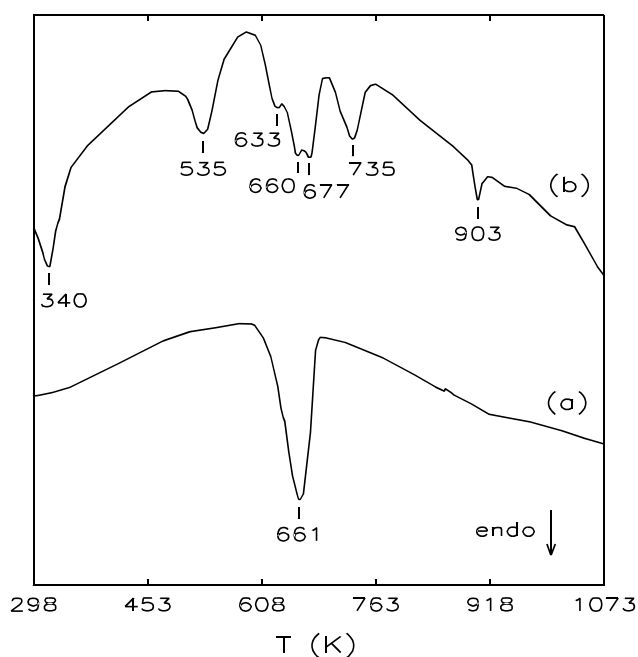


Figura IV.1.2.24

Curvas ATD para los óxidos de magnesio MgO_c (a) y MgO_s (b).

En cuanto a los carbonatos básicos de magnesio, Beck (11) ha estudiado la descomposición del $\text{Mg}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (artinita). Ha encontrado un primer efecto endotérmico, aproximadamente, a 573 K debido a la pérdida de agua de cristalización. Aparece otro pico a 713 K (que se combina con el efecto subsiguiente sobre 773 K) debido a la pérdida de hidroxilos y un tercero sobre 823 K atribuido a la pérdida de dióxido de carbono. Sližys y Kapačauskas (12) han informado de efectos endotérmicos a 593, 703 y 803 K para $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Beck (9) y Murray y Fischer (13) han encontrado curvas similares para el $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (hidromagnesita) y el carbonato básico de magnesio sintético, con un efecto endotérmico ancho entre 633-713 K; un endoeffecto pequeño a 763 K y un doblete endotérmico intenso entre 823 y 893 K.

IV.1.2.3.4. SISTEMAS $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2/\text{MgO}$

En la figura IV.1.2.25 se dan las curvas ATG para los sistemas a base de ortofosfato y óxido de magnesio sintetizados a partir de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y H_3PO_4 , con distintas proporciones finales de $\text{MgO}/\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$. En los tres casos se observan, claramente, dos pérdidas de peso. Se produce una primera pérdida debida a la eliminación del agua de cristalización del $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ presente en el sólido, según se ha visto por análisis de rayos X. La segunda pérdida de agua, a mayor temperatura, aproximadamente a 663 K, debida a la deshidratación del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ para dar MgO . En la tabla IV.1.2.10 se dan los porcentajes de pérdida de peso para estos sólidos, así como para MgO_C . Puede apreciarse que a medida que aumenta la proporción de $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ en el sistema, también lo hace el porcentaje de pérdida de peso total, así como la de agua a $T < 500$ K, debido al alto grado de hidratación del ortofosfato. Por el contrario, se produce una disminución de la pérdida de agua procedente de la deshidratación del hidróxido.

Tabla IV.1.2.10. Porcentajes de pérdida de peso para sistemas ortofosfato-óxido de magnesio sintetizados a partir de hidróxido de magnesio y ácido fosfórico.

| SOLIDO | PERDIDA TOTAL (% peso) | % PERDIDA (T^*) |
|--------------------------------|------------------------|---------------------|
| MgO_C | 33.3 | 28.1 (666) |
| $\text{MgO}^{75}\text{P}^{25}$ | 48.6 | 11.5 (666) |
| $\text{MgO}^{50}\text{P}^{50}$ | 52.9 | 5.5 (666) |
| $\text{MgO}^{25}\text{P}^{75}$ | 57.8 | 2.4 (653) |

*, temperatura media del intervalo (K).

En la figura IV.1.2.26 se dan los ATG para un hidroxicarbonato de magnesio comercial, que se ha denominado CARBAS, y para los sistemas sintetizados a partir del mismo. Los porcentajes de pérdida de peso aparecen en la tabla IV.1.2.11. Como puede desprenderse de los datos de esta tabla, todos los sólidos presentan una pérdida de peso bastante alta, por encima del 50 % en todos los casos. En todas las curvas se pueden distinguir tres etapas, excepto en el sólido CARBAS, que presenta sólo dos. Este sólido presenta una ligera pérdida de peso por debajo de 443 K, posiblemente debida a agua fisisorbida, y dos pérdidas, más importantes, a mayores temperaturas. Por análisis de rayos X se estudiaron las especies presentes en este sólido, llegándose a proponer hidroxicarbonatos de magnesio del tipo $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. La pérdida de peso entre 420-597 K se debe a agua de hidratación

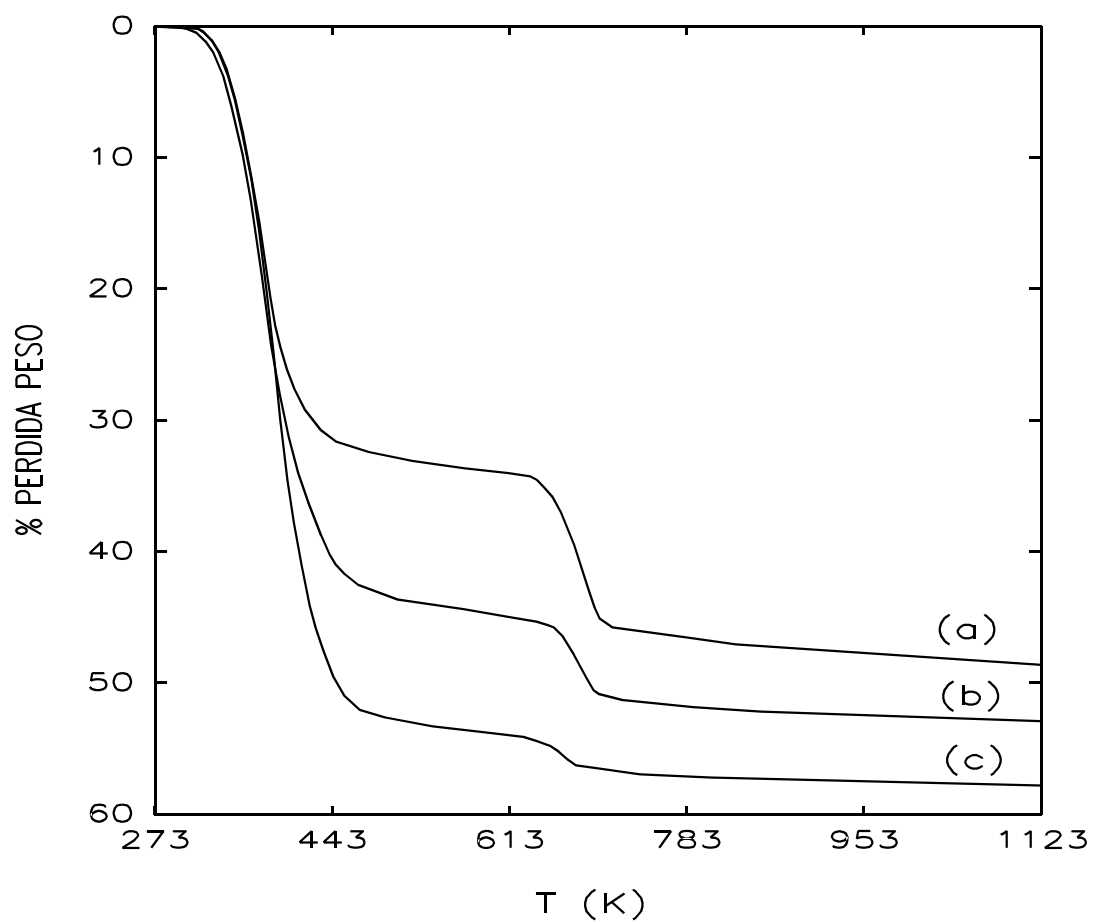


Figura IV.1.2.25

Curvas ATG para los sistemas ortofosfato-óxido de magnesio sintetizados a partir del hidróxido de magnesio y ácido fosfórico: $\text{MgO}^{75}\text{P}^{25}$ (a), $\text{MgO}^{50}\text{P}^{50}$ (b) y $\text{MgO}^{25}\text{P}^{75}$ (c).

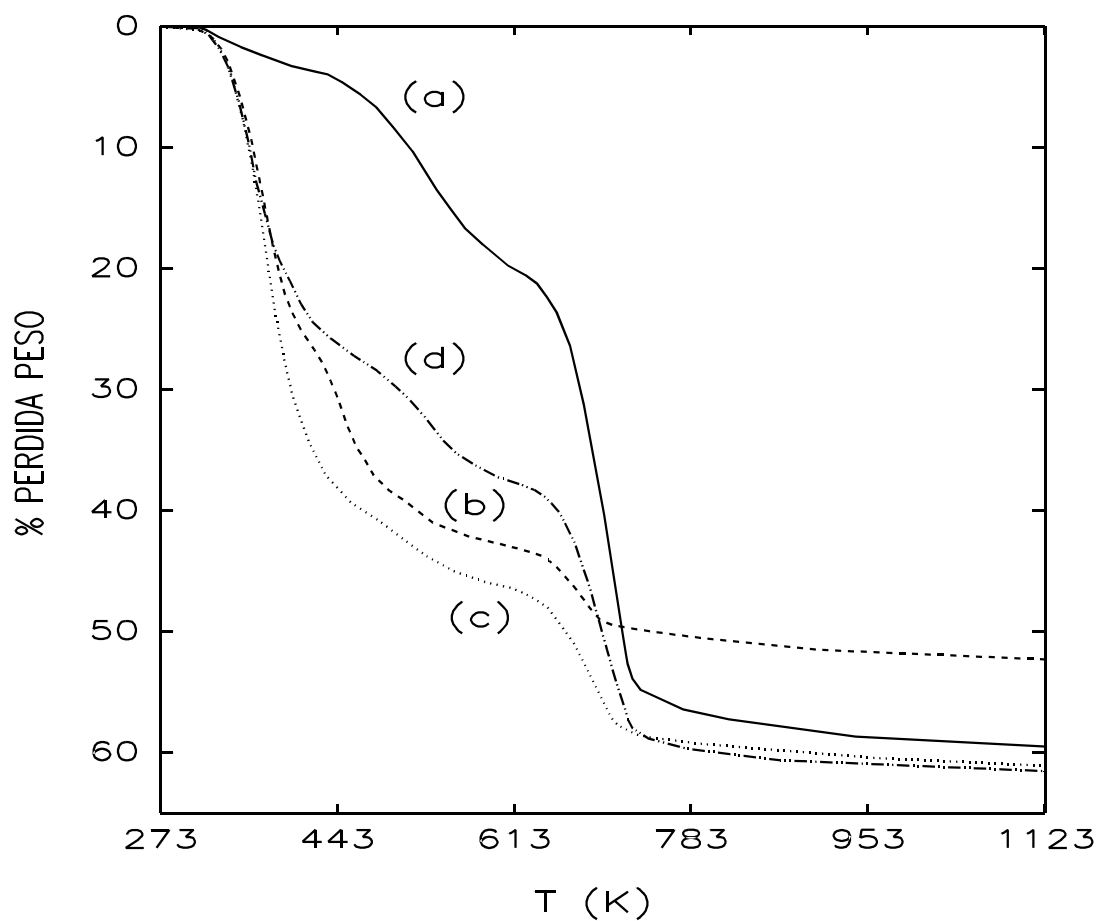


Figura IV.1.2.26

Curvas ATG para los sistemas ortofosfato-óxido de magnesio sintetizados a partir del carbonato básico de magnesio y ácido fosfórico:

CARBAS (a), $\text{CMgO}^{25}\text{P}^{75}$ (b), $\text{CMgO}^{50}\text{P}^{50}$ (c) y $\text{CMgO}^{75}\text{P}^{25}$ (d).

de estos hidroxicarbonatos. Entre 597-735 K se registra la pérdida tanto de agua procedente de la deshidratación de grupos hidroxilo como del CO_2 , resultante de la descomposición del carbonato (7). Estas pérdidas tienen gran analogía con las que se producen en el sólido MgO_s , en el que también se habían caracterizado hidroxicarbonatos de magnesio producidos en el proceso de digestión con carbonato sódico.

En la figura IV.1.2.27 se da la curva ATD del sólido CARBAS mostrando dos efectos endotérmicos, correspondientes a las pérdidas citadas anteriormente.

Figura IV.1.2.27
Curva ATD del sólido CARBAS.

Tabla IV.1.2.11. Porcentajes de pérdida de peso para sistemas ortofosfato-óxido de magnesio sintetizados a partir del carbonato básico de magnesio y ácido fosfórico.

| SOLIDO | PERDIDA TOTAL (% peso) | % PERDIDA (T*) |
|---------------------------------|------------------------|----------------|
| CARBAS | 59.5 | 28.1 (666) |
| $\text{CMgO}^{75}\text{P}^{25}$ | 61.6 | 11.5 (666) |
| $\text{CMgO}^{50}\text{P}^{50}$ | 61.1 | 5.5 (666) |
| $\text{CMgO}^{25}\text{P}^{75}$ | 52.3 | 2.4 (653) |

*, temperatura media del intervalo (K).

En los sistemas sintetizados a partir de este hidroxicarbonato se distinguen tres etapas. La primera se asigna a la pérdida de agua de hidratación del ortofosfato de magnesio. La segunda y

tercera etapas coinciden con las encontradas en el hidroxicarbonato original, correspondiendo a la pérdida de agua de cristalización, a menor temperatura, y a la pérdida de agua procedente de la deshidratación de grupos hidroxilo y de CO_2 , a mayor temperatura. En la sección IV.1.2.3.2 se han comentado algunos de los estudios realizados por otros autores en relación a carbonatos básicos de magnesio.

En la figura IV.1.2.28 se muestran las curvas ATG para los sistemas sintetizados a partir del Na_2HPO_4 y $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Presentan una primera pérdida de agua por debajo de 373 K, una segunda entre 423-593 K, y la tercera entre 633-713 K. La última puede asociarse a la deshidratación del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y las anteriores podrían asociarse a especies NaMgPO_4 hidratadas, produciéndose a temperaturas análogas a las del sólido $\text{NaMgP}(\text{MgHP},\text{Na})$. Las pérdidas totales son 26.2, 23.3, 30.4 y 29.6 % para $\text{MgOP1}(\text{OH},\text{Na})$, $\text{MgOP1}(\text{OH},\text{Na},\text{l})$, $\text{MgOP2}(\text{OH},\text{Na})$ y $\text{MgOP2}(\text{OH},\text{Na},\text{l})$, respectivamente.

Figura IV.1.2.28
Curvas ATG de los sólidos MgOP1(OH,Na) (a), MgOP1(OH,Na,l) (b),
 MgOP2(OH,Na) (c) y MgOP2(OH,Na,l) (d).

IV.1.2.3.5. ORTOFOSFATOS DE ZINC Y OXIDOS DE ZINC

En las figuras IV.1.2.29 y IV.1.2.30 se muestran las curvas ATG y ATD, respectivamente, para estos sólidos, y en la tabla IV.1.2.12, las pérdidas totales de peso.

Tabla IV.1.2.12. Porcentajes de pérdida de peso total para ortofosfatos y óxidos de zinc.

| SOLIDO | PERDIDA TOTAL (% peso) |
|------------------|------------------------|
| ZnO _C | 15.1 |
| ZnO _S | 23.9 |
| ZnP | 24.6 |
| NaZnP | 22.4 |

El sólido ZnO_C es que el presenta la curva más sencilla. Recordemos que se trata de un Zn(OH)₂ comercial. Sin embargo, presenta dos pérdidas de agua bastante próximas, a 406 y 478 K. Existen 6 formas de Zn(OH)₂ (14), denominadas: α , β_1 , β_2 , γ , δ y ϵ . Los datos encontrados en la bibliografía informan sólo acerca de la forma ϵ , que descompone, aproximadamente, a 398 K (14,15).

Las temperaturas de los picos en ATD para el carbonato de zinc (smithsonita) difieren de unos autores a otros (11,16-18), pero todos los ATD se caracterizan por la existencia de un solo pico entre 693-798 K. Para el caso de Zn₅(CO₃)₂(OH)₆ (hidrozincita), Smykatz-Kloss (18) informa de un pico endotérmico, aproximadamente, a 573 K, que es una temperatura ligeramente menor que la encontrada por Beck (11). Este autor considera que la reacción endotérmica representa la pérdida combinada de agua y CO₂.

En la figura IV.1.2.31 se muestra el seguimiento de H₂O y CO₂, por espectrometría de masas, durante el calentamiento del sólido NaZnP. Como puede observarse, el desprendimiento de agua se produce hasta unos 580 K, solapando, en parte, con el desprendimiento de CO₂. Las pérdidas a temperaturas superiores se deben sólo a desprendimiento de CO₂. Esto significa que el tratamiento de digestión con carbonato da lugar a la formación de carbonatos y/o hidroxycarbonatos de zinc. Además, pueden darse reacciones en fase sólida y cambios de fase, por lo que es difícil explicar todos los efectos observados, tanto en este sólido como en los otros. Sin embargo, es evidente la existencia de especies carbonato a la temperatura de calcinación a la que se ha empleado este sólido.

Dada la complejidad de las curvas obtenidas no es posible la asignación completa de todos los efectos, para lo que se necesitaría determinar la estructura a distintas temperaturas.

Figura IV.1.2.29
Curvas ATG de los sólidos ZnO_C , ZnO_S , ZnP y NaZnP .

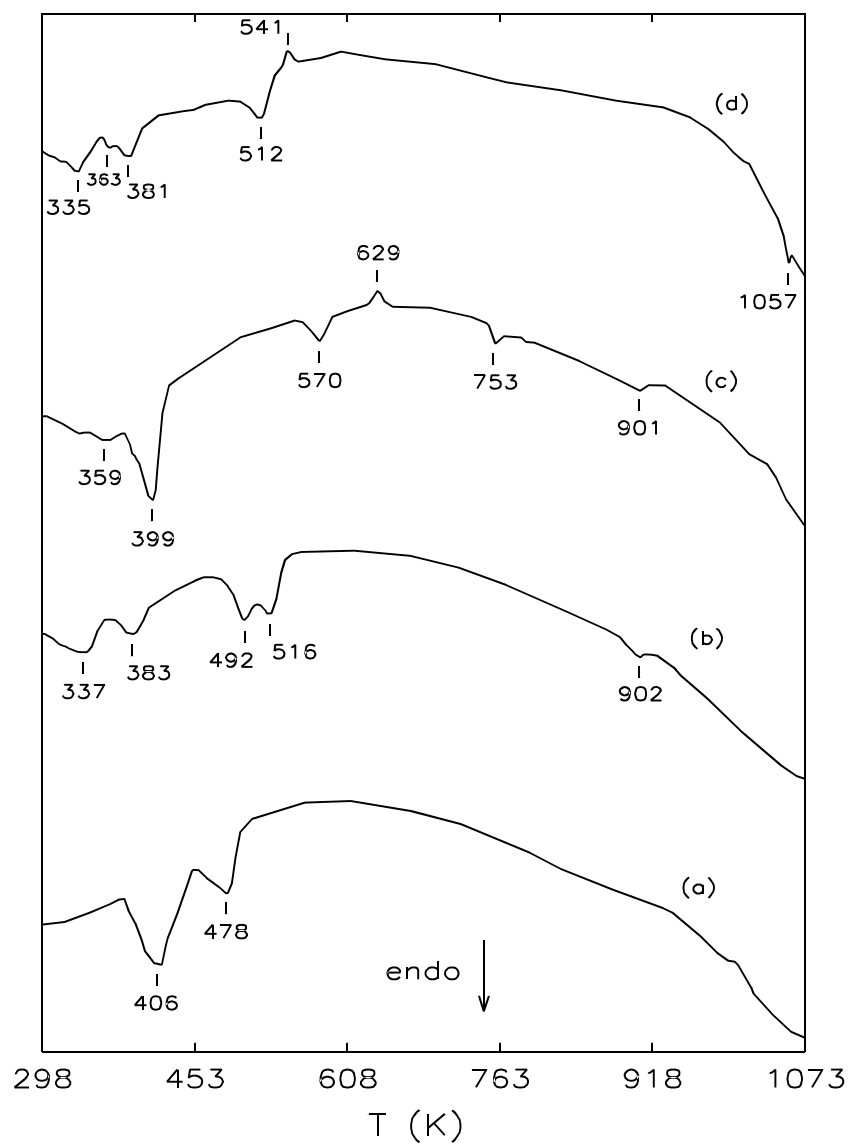


Figura IV.1.2.30
Curvas ATD de los sólidos ZnO_C (a), ZnO_S (b), ZnP (c) y NaZnP (d).

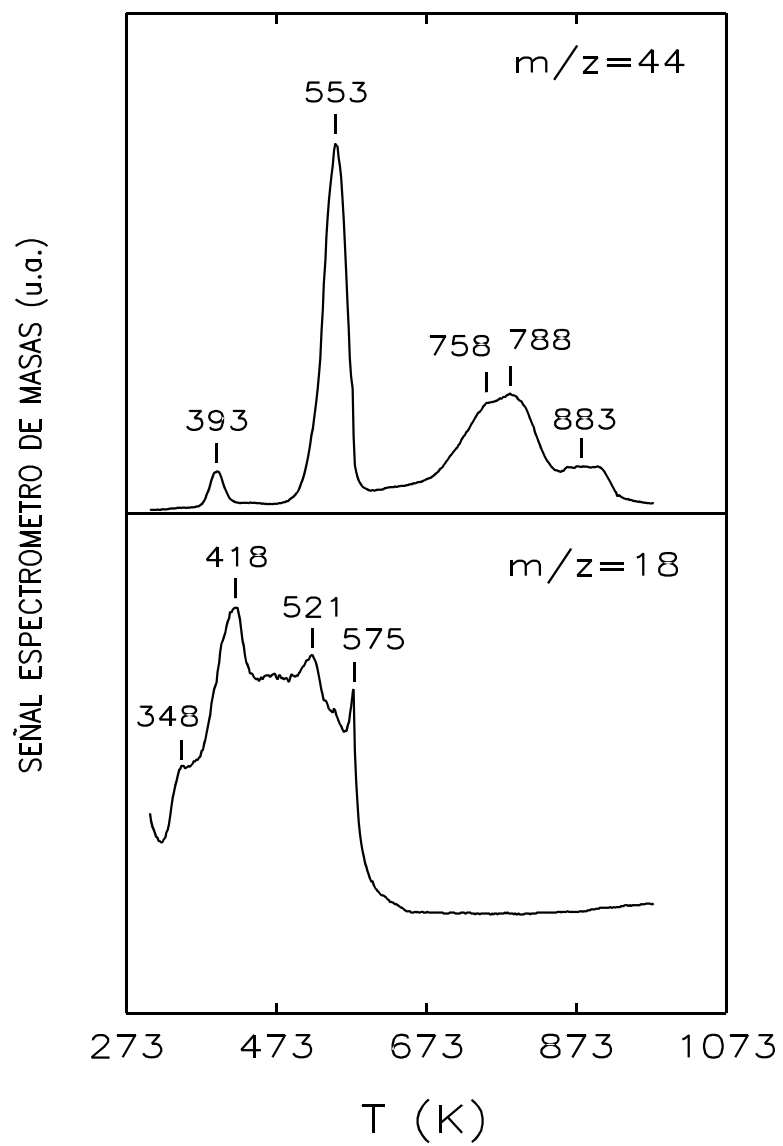


Figura IV.1.2.31

Monitorización de CO_2 y H_2O desprendidos en la calcinación del sólido NaZnP .

IV.1.2.4. BIBLIOGRAFIA

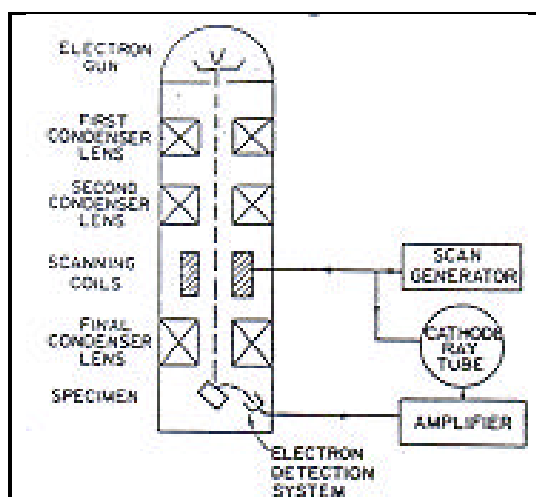
1. Keattch, C. J., y Dollimore, D., "An Introduction to Thermogravimetry" 2nd Ed.. Heyden, London, 1975.
2. Brown, M. E., "Introduction to Thermal Analysis. Techniques and Applications". Chapman and Hall, New York, 1988.
3. Kanazawa, T., Umegaki, T., y Kawazoe, H., en "Proceeding of 1st International Congress on Phosphorus Compounds", p. 107. IMPHOS, Rabat, 1977.
4. Bakaev, A. Y., Dzis'ko, V. A., Karakchiev, L. G., Moroz, E. M., Kustova, G. N., y Tsikova, L. T., *Kinet. Katal.* **15**, 1275 (1974).
5. Webb, T. L., en "Differential Thermal Analysis" (R. C. McKenzie, Ed.), Vol. 1, p. 238. Academic Press, London y New York, 1970.
6. Webb, T. L., D. Sc. Thesis, University of Pretoria, South Africa, 1958.
7. Webb, T. L., y Krüger, J. E., en "Differential Thermal Analysis" (R. C. McKenzie, Ed.), Vol. 1, p. 303. Academic Press, London y New York, 1970.
8. Webb, T. L., y Heystek, H., en "The Differential Thermal Investigation of Clays" (R. C. McKenzie, Ed.), p. 329. Mineralogical Society, London, 1957.
9. Beck, C. W., *Am. Miner.* **35**, 985 (1950).
10. Konstant, Z. A., y Vaivads, A., *Latv. PSR Zinat. Akad. Vest., Khim. Ser.* **2**, 171 (1962).
11. Beck, C. W., Thesis, Harvard University, Cambridge, Mass., USA (1946).
12. Sližys, V., y Kapačauskas, J., *Liet. TSR Mokslu Akad. Biol. Inst. Darb.* **B4**, 107 (1958).
13. Murray, J. A., y Fischer, H. C., *Proc. Am. Soc. Test. Mater.* **51**, 1197 (1951).
14. Aylett, B. J., "The Chemistry of Zinc, Cadmium and Mercury". Pergamon Press, Oxford, 1973.
15. "Handbook of Chemistry and Physics" 68th Ed. (R. C. Weast, Ed.). CRC Press, Florida, 1987.
16. Cuthbert, F. L., y Rowland, R. A., *Am. Miner.* **32**, 111 (1947).
17. Shargorodskii, S. D., y Shor, O. I., *Ukr. Khim. Zh.* **16**, 426 (1950).
18. Smykatz-Kloss, W., *Beitr. Miner. Petrogr.* **9**, 481 (1964).

IV.2. MORFOLOGIA: MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM).

IV.2.1. INTRODUCCION

La microscopía de electrones (en sus distintas versiones), se viene empleando en campos muy diversos desde hace 50 años. Aunque, inicialmente, se empezó trabajando con los instrumentos de transmisión, con sus consiguientes limitaciones, hace 25 años surgieron los instrumentos de barrido, que ampliaron enormemente las aplicaciones de estas técnicas (1-5). Las microscopías electrónicas de transmisión (TEM) (6) y las de barrido, deben ser consideradas como técnicas complementarias, que informan de aspectos diferentes de la materia. Una y otra son técnicas claves a la hora de abordar la topología de muchos materiales sólidos.

En la siguiente figura se muestra un esquema del SEM.



Posee un cañón de electrones en el que se aplica, normalmente, un voltaje de 1-50 kV entre cátodo y ánodo. El paso de electrones, con un diámetro del orden de 10-50 μm para el cañón termoiónico, es disminuido por un sistema de lentes condensadoras dobles. La tercera condensadora proyecta la imagen disminuida del paso de electrones en un área focalizada en la superficie de la muestra. Las lentes poseen el sistema de deflexión responsable del "scanning". Un generador de scan, un oscilador que genera frecuencias separadas para las deflexiones x e y, suministra corriente a pares de bobinas de deflexión. El operador puede escoger una sola línea y un número variable de éstas. La variación en la corriente electrónica procedente del área examinada de la muestra es convertida por un contador de centelleo en una señal luminosa de intensidad variable y transmitida al cátodo de un tubo fotomultiplicador que amplifica la pequeña señal luminosa en una eléctrica mucho mayor, la cual se aumenta, adicionalmente, por un amplificador de video.

La cámara de muestra contiene el portamuestras y los mecanismos para manipularlo, y

detectores para varias emisiones, que forman la imagen de SEM. La muestra puede moverse en las tres direcciones ortogonales X,Y,Z.

El poder de resolución del instrumento está directamente influenciado por el área más pequeña que puede muestrear y, por tanto, el sistema de lentes debe tener una alta estabilidad eléctrica y pequeñas aberraciones. En la práctica, para un cañón convencional, y una distancia de trabajo de 10 mm, el tamaño de sondeo más pequeño alcanzable es de unos 4 nm y un poder de resolución de electrones secundarios entre 4 y 7 nm.

Hoy en día, gran parte de los microscopios electrónicos tienen la posibilidad de realizar microanálisis mediante energía dispersiva de rayos X (EDAX). El análisis por esta técnica permite, a diferencia de otras, realizar el análisis químico de áreas superficiales seleccionadas del tamaño de micras. Consiste en lanzar un haz de electrones sobre la muestra que, entre otras cosas, produce la salida de electrones dejando huecos en capas inferiores, de menor energía, que son rellenadas por electrones de capas superiores, produciéndose una radiación de rayos X, lo que da información acerca de la composición química de la muestra. Como detector se emplea un semiconductor de Si(Li).

Entre los fenómenos que ocurren en el volumen excitado se encuentra la producción de calor en la parte incidente del haz de electrones, que puede producir la alteración de algunos minerales. Así, por ejemplo, los minerales hidratados no pueden estudiarse. También pueden producirse fenómenos de catodoluminiscencia.

Son factores importantes: la corriente del haz, ya que la intensidad de rayos X emitidos varía directamente con ella; el voltaje de aceleración, que influye en la resolución espacial de la señal de rayos X y la eficacia con que los rayos X característicos son excitados de los átomos de la muestra; y la geometría del haz-muestra-detector, que influye en el volumen de interacción.

El espectro de energías dispersivas se da en forma de histograma, representando energías en el eje de abscisas e intensidades en el eje de ordenadas.

Esta técnica es muy utilizada para análisis cualitativo, tras eliminar algunos inconvenientes como el solapamiento de picos. Sin embargo, su utilidad en el análisis cuantitativo ha sido discutida. Antes deben realizarse algunos tratamientos previos, como son: eliminación del fondo, deconvolución de los picos solapados y cálculo de la concentración elemental. Actualmente, aunque todavía no está muy bien aceptado, el análisis empleando energía dispersiva, en determinados casos, como por ejemplo silicatos, puede presentar buenos resultados cuantitativos.

Aunque la profundidad del análisis mediante EDAX depende de la densidad de la muestra y del voltaje usado, normalmente se sitúa entre 50 a 500 Å.

Los datos obtenidos mediante el análisis EDAX aparecen en la sección IV.3.2 de esta Memoria, junto a los de XPS. Así, podrá considerarse su utilidad en el análisis de la composición química de estos sólidos.

IV.2.2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

La microscopía electrónica de barrido (SEM) se ha llevado a cabo sobre muestras recubiertas de oro usando un aparato JEOL, modelo JSM-5400, equipado con un analizador LINK modelo ISIS, con detector Pentafet (Oxford) para análisis de energía dispersiva de rayos X.

IV.2.3. RESULTADOS

Para el estudio mediante SEM se han escogido sólo algunos de los sólidos más representativos o aquéllos que mediante su comparación pudieran conducir a algunas conclusiones interesantes sobre la influencia de los métodos de síntesis o composición del sólido en la morfología del mismo.

En las figuras IV.2.1 y IV.2.2 se muestran dos microfotografías SEM del ortofosfato de magnesio comercial, MgP_C , calcinado a 773 K. Pueden observarse dos tipos de morfología: unas partículas son planas con prolongaciones y otras tienen forma de bastoncitos alargados. Sin embargo, la composición química es uniforme en todas, según se ha podido comprobar por análisis EDAX.

En un ortofosfato de magnesio sintetizado, tal como $\text{MgP}(\text{Cl},\text{Na})$, también calcinado a 773 K, la morfología es completamente diferente al comercial. Un campo general (figura IV.2.3) muestra partículas de tamaños más o menos homogéneos ($\varnothing=10\text{-}20\text{ }\mu\text{m}$). Sin embargo, un detalle de una de esas partículas muestra que están formadas, a su vez, por otras partículas, más o menos lisas, cubiertas de glomérulos de aspecto esponjoso (figura IV.2.4).

En la figura IV.2.5 se muestra un campo general del sólido $\text{NaMgP}(\text{Cl},\text{Na},\Delta\text{C})$ calcinado a 773 K, sintetizado a partir del anterior mediante digestión con carbonato sódico. En éste se ven partículas uniformes en tamaño y forma. El detalle de la superficie de una partícula muestra una superficie con formaciones laminares orientadas al azar (figura IV.2.6). Parece tratarse de una superficie esponjosa sobre la que se encuentran depositadas "costras", de las que un análisis puntual ha revelado que se trata, prácticamente, de NaCl.

La figura IV.2.7 muestra un campo general del sólido anterior sometido a un proceso de lavado, $\text{NaMgP}(\text{Cl},\text{Na},\Delta\text{C},773,\text{I})$, y calcinado a 773 K. Las partículas son uniformes en tamaños y formas. El tamaño promedio es, aproximadamente, $\varnothing=10\text{ }\mu\text{m}$. Un detalle de la superficie revela el alto grado de esponjosidad en su textura (figura IV.2.8). Comparando esta figura con la IV.2.6, podría decirse que el lavado ha eliminado los depósitos o "costras" anteriores.

En la figura IV.2.9 se muestra un campo general del óxido de magnesio comercial, MgO_C , calcinado a 773 K, que muestra partículas de tamaños heterogéneos y de morfología esférico-elipsoidal. Cuando se realiza un detalle, a mayor aumento (figuras IV.2.10 y IV.2.11) se observa que las partículas son, en realidad, glomérulos muy esponjosos, formados por bastoncitos de tamaño $<1\text{ }\mu\text{m}$, interconectados entre sí. Ello da lugar a una elevada porosidad, que se traduce

en una elevada superficie específica. El análisis elemental mediante EDAX muestra que el sólido superficial es $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

En la figura IV.2.12 se muestra una microfotografía para el óxido de magnesio sintetizado, MgO_s , calcinado a 773 K, donde se distinguen partículas muy homogéneas en tamaño ($\varnothing \sim 0.5 \mu\text{m}$) y en formas (esferas deformadas). Un detalle (figura IV.2.13) muestra numerosas partículas sueltas, y otras interconectadas formando aglomerados de mayor tamaño.

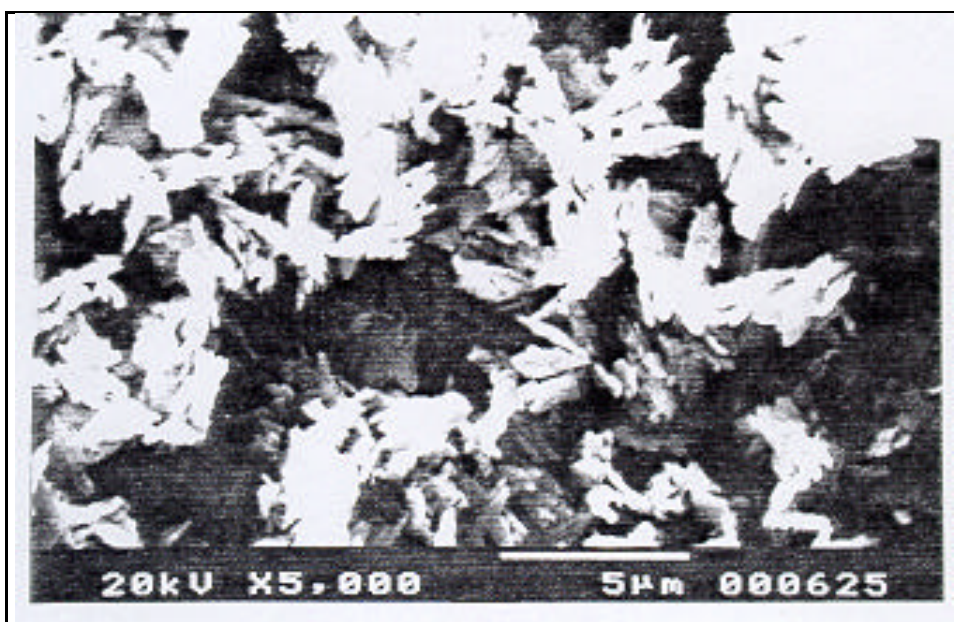


Figura IV.2.1
Microfotografía SEM del sólido MgP_C calcinado a 773 K.



Figura IV.2.2
Microfotografía SEM del sólido MgP_C calcinado a 773 K.

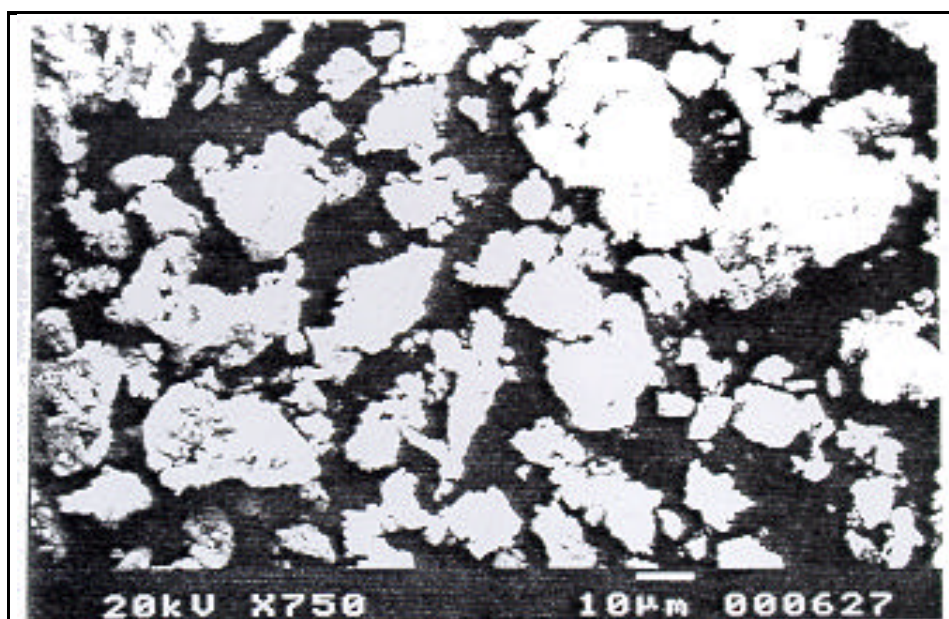


Figura IV.2.3
Microfotografía SEM del sólido $\text{MgP}(\text{Cl},\text{Na})$ calcinado a 773 K.

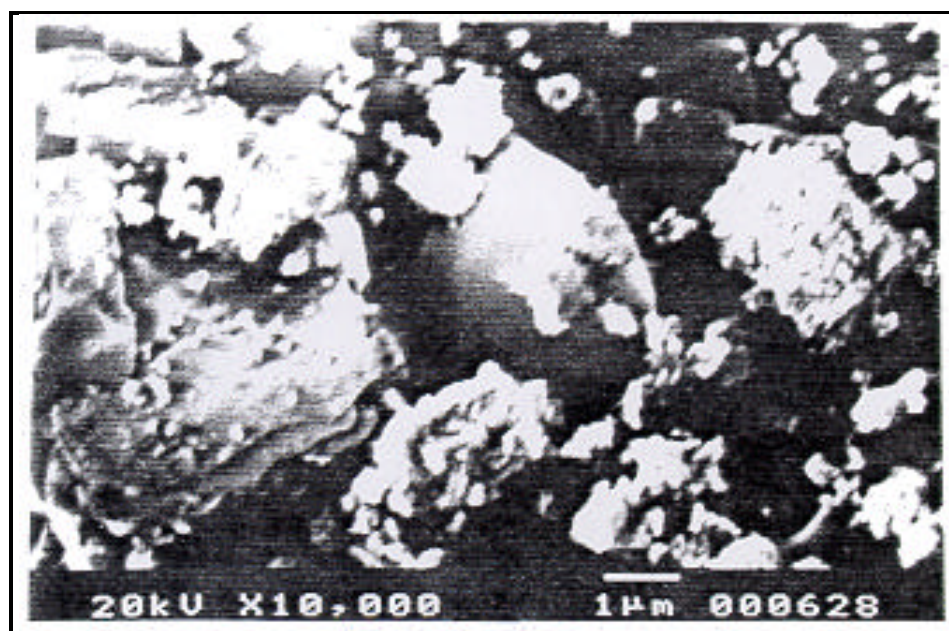


Figura IV.2.4
Microfotografía SEM del sólido $\text{MgP}(\text{Cl},\text{Na})$ calcinado a 773 K.

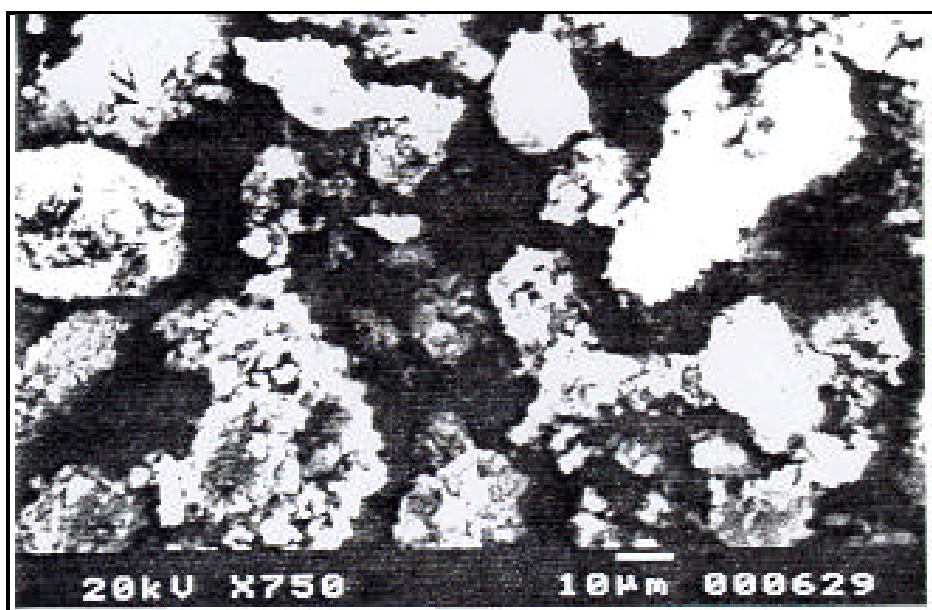


Figura IV.2.5
Microfotografía SEM del sólido $\text{NaMgP}(\text{Cl}, \text{Na}, \Delta\text{C})$ calcinado a 773 K.

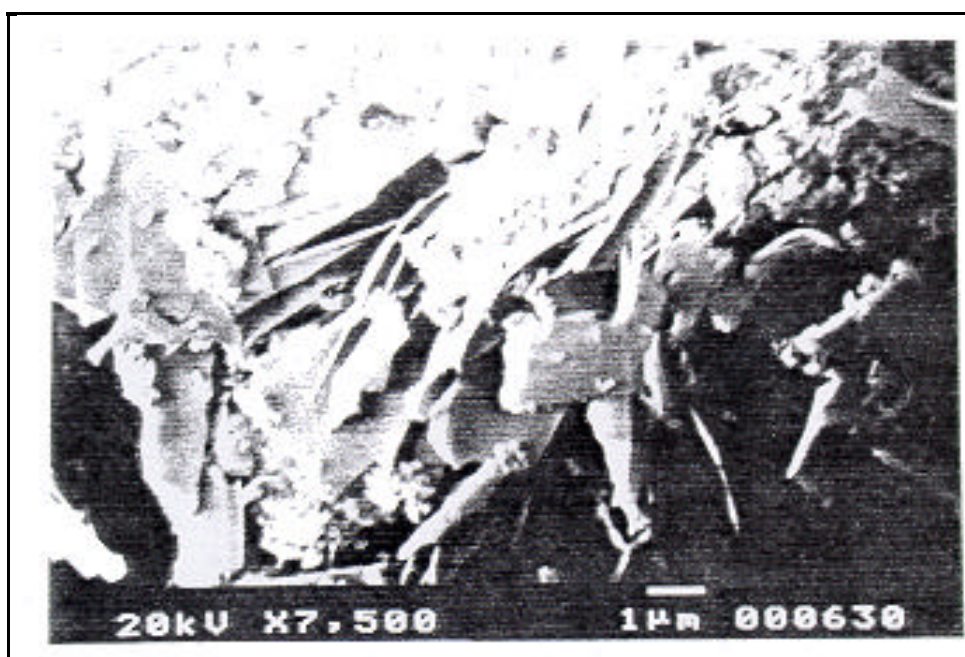


Figura IV.2.6
Microfotografía SEM del sólido $\text{NaMgP}(\text{Cl}, \text{Na}, \Delta\text{C})$ calcinado a 773 K.

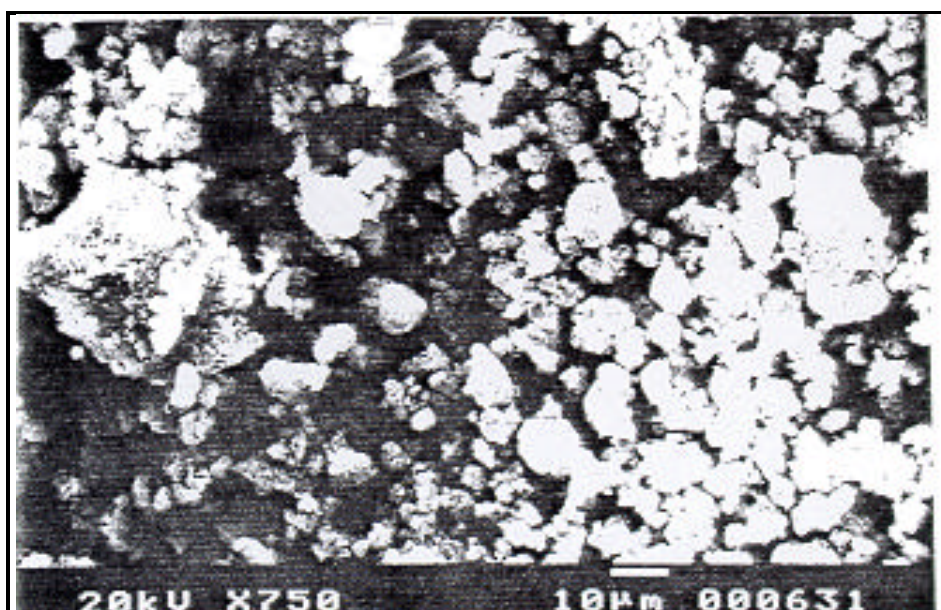


Figura IV.2.7

Microfotografía SEM del sólido $\text{NaMgP}(\text{Cl}, \text{Na}, \Delta\text{C}, 773, \text{l})$ calcinado a 773 K.

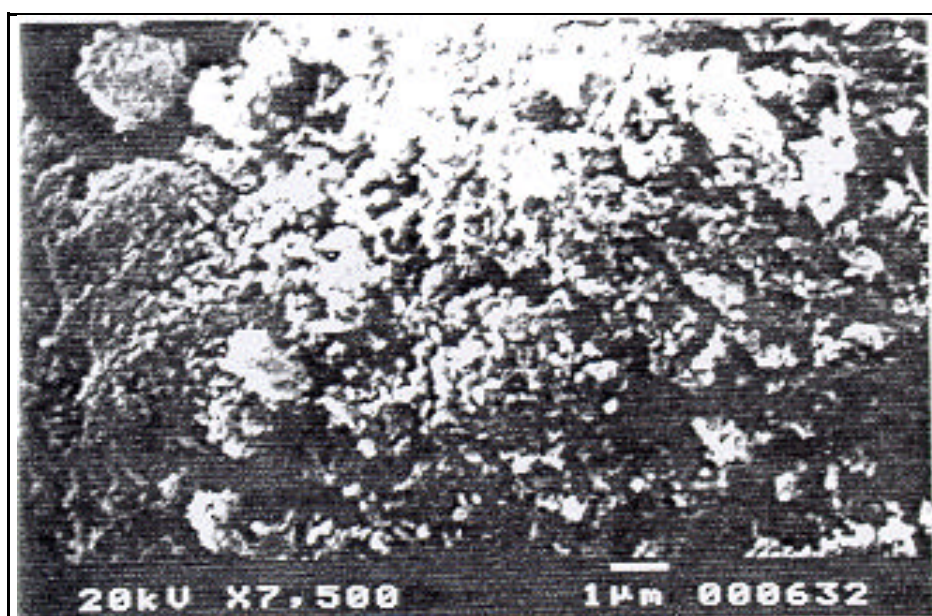


Figura IV.2.8

Microfotografía SEM del sólido $\text{NaMgP}(\text{Cl}, \text{Na}, \Delta\text{C}, 773, \text{l})$ calcinado a 773 K.

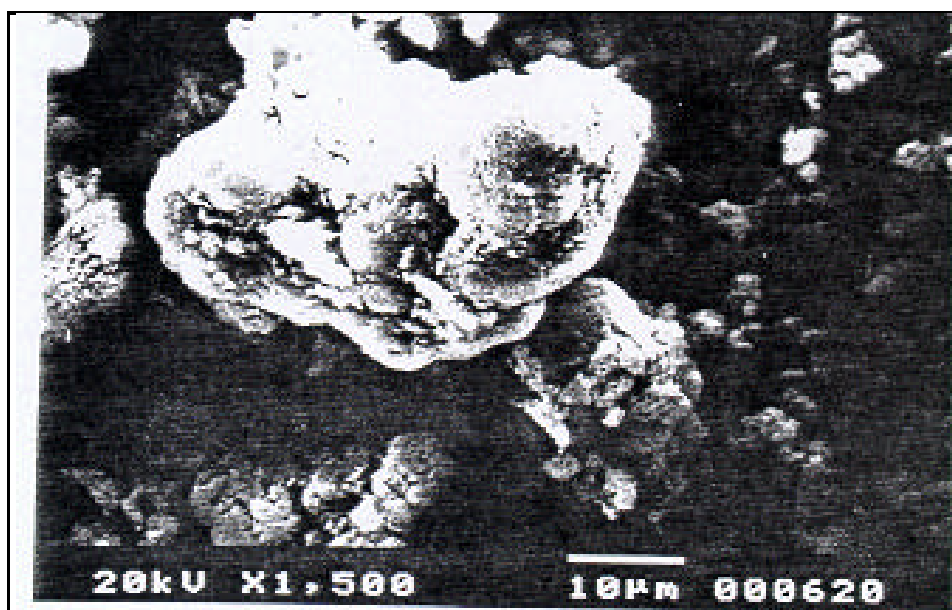


Figura IV.2.9
Microfotografía SEM del sólido MgO_C calcinado a 773 K.

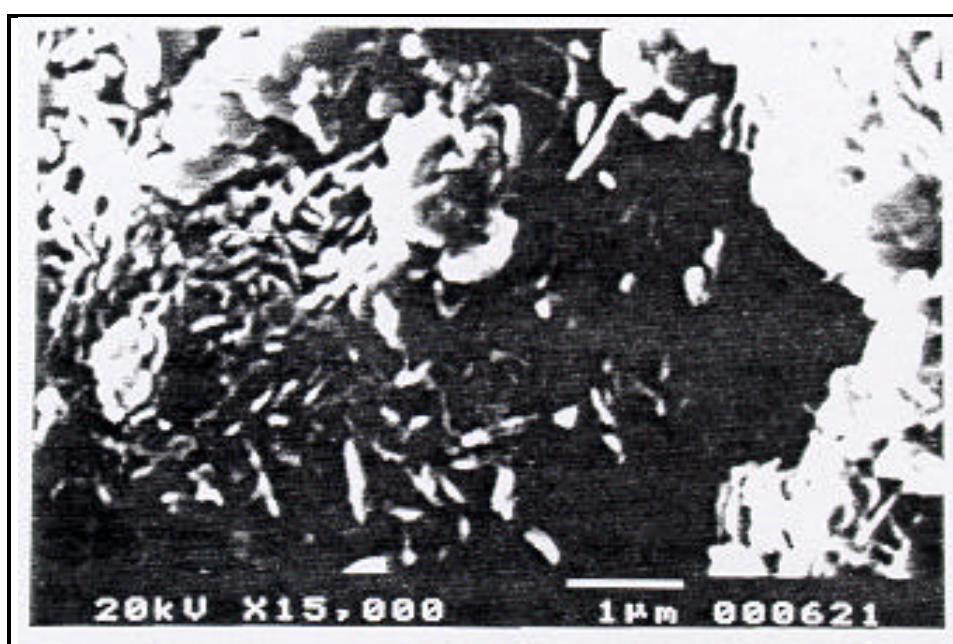


Figura IV.2.10
Microfotografía SEM del sólido MgO_C calcinado a 773 K.

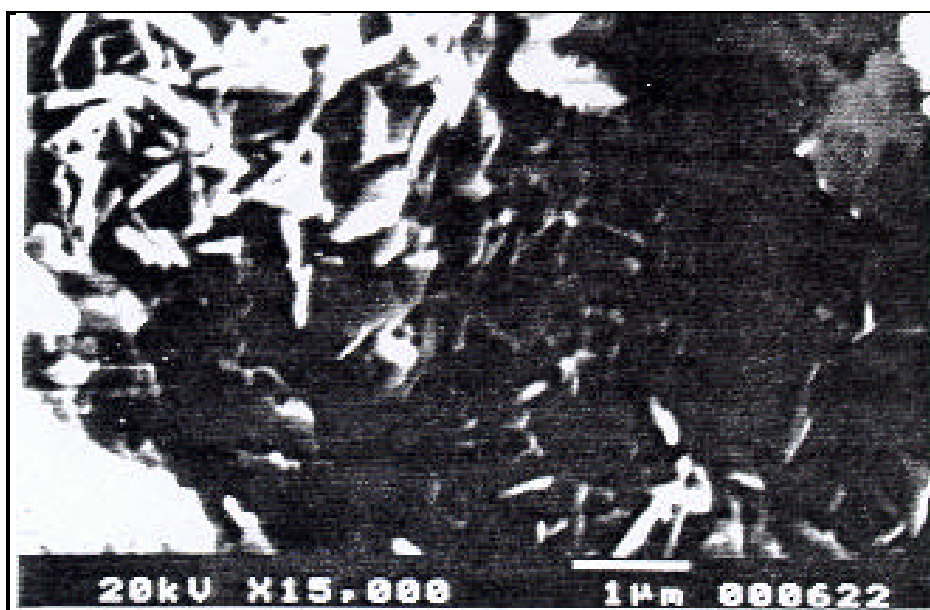


Figura IV.2.11
Microfotografía SEM del sólido MgO_C calcinado a 773 K.

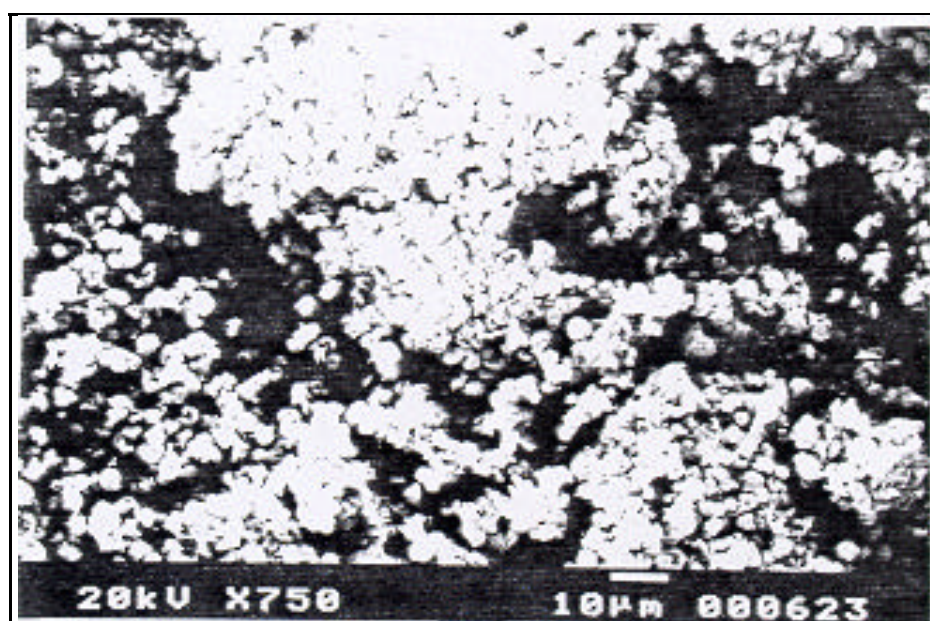


Figura IV.2.12
Microfotografía SEM del sólido MgO_S calcinado a 773 K.

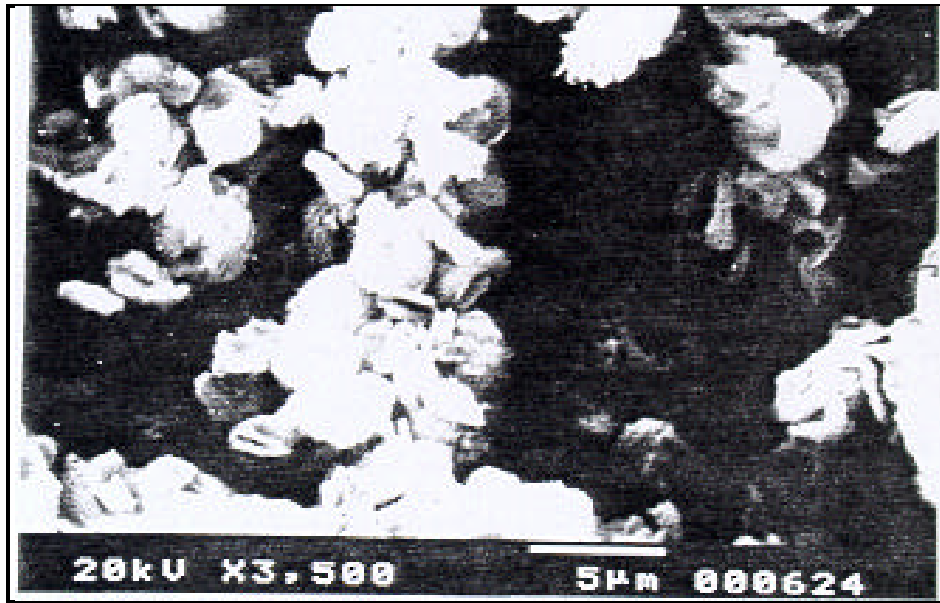


Figura IV.2.13
Microfotografía SEM del sólido MgO_s calcinado a 773 K.

IV.2.4. BIBLIOGRAFIA

1. Curso "Análisis de Materiales. Emisión de Rayos X, Electrones e Iones". Instituto de Ciencia de Materiales, C.S.I.C. - Universidad de Sevilla. Sevilla, 20-24 de Junio, 1994.
2. Wischnitzer, S., "Introduction to Electron Microscopy". Pergamon Press, New York, 1981.
3. Loretto, M. H., "Electron Beam Analysis of Materials". Chapman and Hall, London, 1984.
4. Sanders, J. V., en "Catalysis. Science and Technology" (J. R. Anderson y M. Boudart, Eds.), Vol. 7, p. 53-148. Springer-Verlag, Berlín, 1985.
5. Buglass, J. G., Howie, A., y McComb, D. W., *Catal. Lett.* **3**, 17 (1989).
6. Yacanán, M. J., Díaz, G., y Ohsuna, T., *Catal. Today* **23**, 161 (1995).

IV.3. CARACTERIZACION SUPERFICIAL

IV.3.1. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

IV.3.1.1. INTRODUCCION

La mayor parte de los trabajos iniciales de espectros vibracionales en iones inorgánicos fue llevado a cabo por espectroscopía Raman, debido a los problemas de manejo de muestra en infrarrojo. Desde entonces, estos inconvenientes se han ido resolviendo. Uno de los trabajos más importantes, desde el punto de vista de correlaciones para trabajos analíticos y de identificación, es el de Miller y Wilkins (1), quienes examinaron y reprodujeron los espectros de 159 sales inorgánicas, y mostraron correlaciones para un gran número de grupos iónicos diferentes. En los últimos 30 años se han realizado numerosos trabajos y se ha escrito abundante bibliografía al respecto.

Aunque la difracción de rayos X y las medidas de adsorción son las técnicas más ampliamente utilizadas para la identificación de tipos de estructura de zeolitas, otras técnicas han dado una información estructural muy útil. La espectroscopia infrarroja puede informar acerca de detalles estructurales del material. Además, puede utilizarse para confirmar características ácidas y sustituciones isomorfas, así como para relacionar diferentes materiales zeolíticos por sus características estructurales comunes (2,3). Flanigen *et al.* (4) han demostrado que el espectro infrarrojo en la región 200-1300 cm^{-1} es una herramienta sensible para indicar la estructura de zeolitas. En general, cada zeolita tiene un espectro infrarrojo característico; sin embargo, se observan algunas características comunes. Las zeolitas están constituidas por tetraedros sílice-oxígeno y aluminio-oxígeno, los cuales se refieren como tetraedros TO_4 . El espectro infrarrojo puede clasificarse en dos tipos de vibraciones: a) vibraciones de los tetraedros internos, las cuales son insensibles a variaciones en la estructura; y b) vibraciones relacionadas con los tetraedros externos, tales como aquéllos en los anillos dobles, o en la apertura de los poros, que son sensibles a variaciones estructurales. No puede distinguirse entre las vibraciones de SiO_4 y AlO_4 , puesto que la similitud en las masas de los dos átomos T impide la separación de bandas. Las asignaciones generales de infrarrojos en zeolitas para las vibraciones insensibles a la estructura (tetraedros internos) y sensibles a la estructura (enlaces externos) han sido dadas por Flanigen *et al.* (5).

Existen diversos libros en los que se recogen las vibraciones de los principales aniones inorgánicos, entre ellos, cabe citar los de Nakamoto (6) y Bellamy (7).

La espectroscopia infrarroja también ha sido aplicada en el estudio de la superficie de alúmina, sílice y zeolitas, sobre todo, en relación a grupos hidroxilo superficiales (8).

Peri (9) ha realizado importantes estudios de la química superficial del AlPO_4 . Así, mediante

ensayos de IR ha asignado las bandas correspondientes a los grupos OH de este sólido. Encuentra que la banda a 3800 cm^{-1} corresponde a la banda que en el espectro de γ -alúmina se había atribuido (10) a grupos OH en centros superficiales con un defecto de carga de -1. Esto ocurre en los grupos Al-OH de los tetrahedros óxido que rodean un Al^{+3} . La banda de OH a 3680 cm^{-1} proviene de grupos P-OH superficiales, para los que ya se había informado de bandas a 3700 y 3670 cm^{-1} (11). Esta frecuencia es aproximadamente la de una banda en alúmina asignada a grupos OH en centros con un defecto de carga de +1, que es el defecto esperado para un tetrahedro de óxidos que contengan P^{+5} . Se observa una tercera banda a 3780 cm^{-1} que proviene, probablemente, de grupos Al-OH que difieren sólo ligeramente de aquéllos que dan la banda a 3800 cm^{-1} . Estos grupos pueden estar afectados por interacción con grupos OH a través de puentes de hidrógeno. Asigna bandas a 4690 y 4630 cm^{-1} a dos tipos de grupos P-OH, dando ambos bandas de tensión alrededor de 3680 cm^{-1} . Bandas en la región de 1630 , 1840 y 2200 cm^{-1} son asignadas, probablemente, a combinaciones o sobretonos de vibraciones de la red, al igual que los hombros a 1950 y 2350 cm^{-1} .

Se han realizado estudios sobre diversos fosfatos de boro, habiéndose asignado las bandas a 3700 y 3670 cm^{-1} a B-OH y P-OH, respectivamente (12). Los espectros IR de fosfato de calcio, sobre todo en forma de hidroxiapatita, han sido realizados por varios autores (13-16). Una banda a 3660 cm^{-1} se asigna a P-OH. Con hidroxiapatita de $\text{P/Ca}=0.60$ Bett *et al.* (13) han encontrado un pico doble a 1415 y 1445 cm^{-1} , atribuyéndolo a la presencia de iones carbonato en más de un centro de alta simetría. Estos aniones carbonato se forman a partir del CO_2 atmosférico.

La espectroscopia infrarroja ha sido utilizada en esta Memoria, principalmente, para la identificación de especies aniónicas que constituyen nuestros sólidos. También se han realizado algunas consideraciones cualitativas en relación a los grupos OH en estos sólidos.

IV.3.1.2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

La mayor parte de los espectros infrarrojos se han realizado por reflectancia difusa en un espectrofotómetro Bomem MB-100 FTIR dotado con una cámara Spectra Tech. Los espectros se han registrado entre $400\text{-}6000\text{ cm}^{-1}$ en forma de absorbancia, realizando 256 barridos y con resolución de 8 cm^{-1} .

Las muestras se han preparado mezclando 0.14 g de sólido con KBr (que se utiliza como referencia) en proporción 15:85. Antes de proceder a la medida, la muestra se ha calentado durante 30 minutos a una temperatura de 573 K (menor en caso de que el sólido se haya calcinado por debajo de esta temperatura), con el fin de eliminar gases fisisorbidos, principalmente agua.

En algún caso, se ha realizado el espectro de IR clásico, mediante la técnica de la pastilla de KBr. En tal caso, la muestra no ha sido calentada.

IV.3.1.3. RESULTADOS

IV.3.1.3.1. ORTOFOSFATOS DE MAGNESIO

En la figura IV.3.1.1 se dan los espectros DRIFT de un ortofosfato de magnesio comercial, denominado MgP_C , calcinado a varias temperaturas. Como puede verse en los espectros, todos presentan una banda de absorción muy intensa en la región de $1000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$. Esta banda se encuentra en todos los fosfatos inorgánicos del tipo $\text{M}^+\text{PO}_4^{3-}$ (7). Una banda en la región de 980 cm^{-1} también se asocia a estos fosfatos (6,17), encontrándose en los fosfatos calcinados a temperatura más alta, a partir de 923 K , pero no en los demás, en los cuales se encuentra interferida por la más intensa. Esta banda es asignada por Bellamy a iones fosfato de simetría distorsionada. Aparecen otras bandas a 420 , 480 , 586 y 620 cm^{-1} , que han sido asignadas a diferentes vibraciones de iones fosfato. Una banda en la zona de 1017 cm^{-1} ha sido asignada a una vibración ν_3 (tensión asimétrica) y la banda en la zona de 567 cm^{-1} ha sido atribuida a una vibración ν_4 (flexión fuera del plano) en fosfato (6).

Por otro lado, aparece una fuerte absorción en la región de $3000\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$, debida a vibraciones de los grupos OH. Debido a la anchura de la misma no es posible distinguir entre diferentes tipos de grupos OH superficiales. Se observa que a medida que aumenta la temperatura de calcinación del fosfato disminuye la intensidad de absorción en esta zona, lo que indica una disminución del número de grupos OH superficiales, que puede explicarse por la deshidratación de OH vecinos en la superficie del sólido. Cabe resaltar en esta zona que en el sólido calcinado a 923 K tan sólo se insinúa una banda muy débil sobre 3690 cm^{-1} . Esta banda se encuentra también a menores temperaturas de calcinación pero queda incluida en la banda ancha. En la zona de $1600\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$ aparece una serie de bandas anchas de baja intensidad que pueden asignarse a grupos O=P-OH cuya frecuencia está rebajada por la formación de enlaces por puentes de hidrógeno.

En el sólido MgP(OH,H) pueden hacerse consideraciones análogas a las anteriores. Los espectros para este sólido, calcinado a varias temperaturas, se dan en la figura IV.3.1.2. Tan sólo cabe destacar que en el sólido calcinado a 773 K aparece una clara diferenciación en la zona de $3000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, apareciendo una banda más clara que en el sólido anterior a 3670 cm^{-1} . Esto mismo ocurre en los sólidos precipitados con Na_2CO_3 (figura IV.3.1.3).

Análogos a los anteriores son los espectros obtenidos para el sólido MgP(Cl,H) sintetizado a partir de cloruro de magnesio y ácido fosfórico y los sólidos obtenidos mediante lavado de éste con agua o isopropanol, que se dan en la figura IV.3.1.4. Puede deducirse de estos espectros que el tratamiento de lavado no modifica, básicamente, los grupos superficiales presentes en el sólido. Se diferencian de los anteriores ya comentados en un doblete de

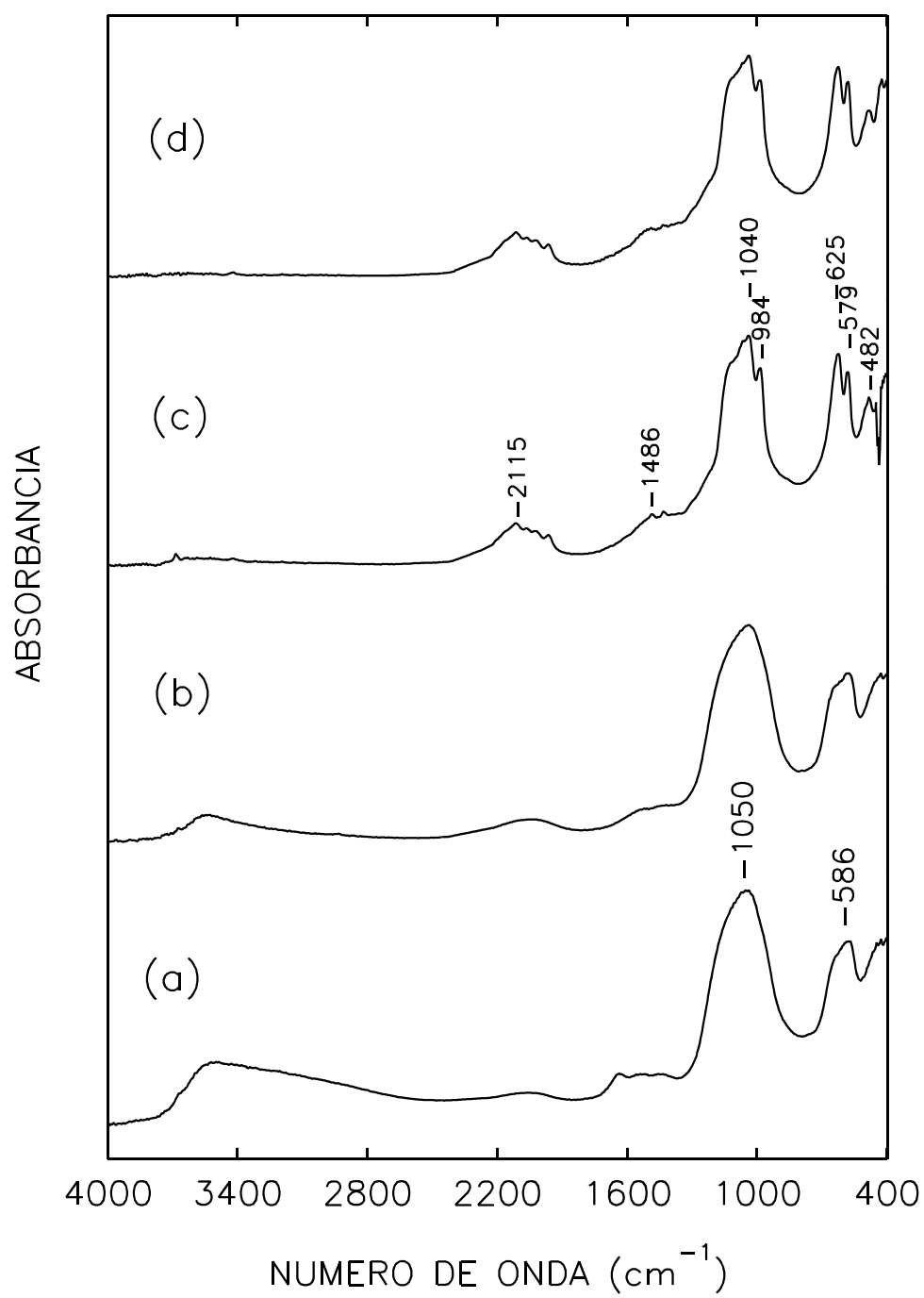


Figura IV.3.1.1
Espectros IR de reflectancia difusa del sólido MgP_c
calcinado a 623 (a), 773 (b), 923 (c) y 1073 K (d).

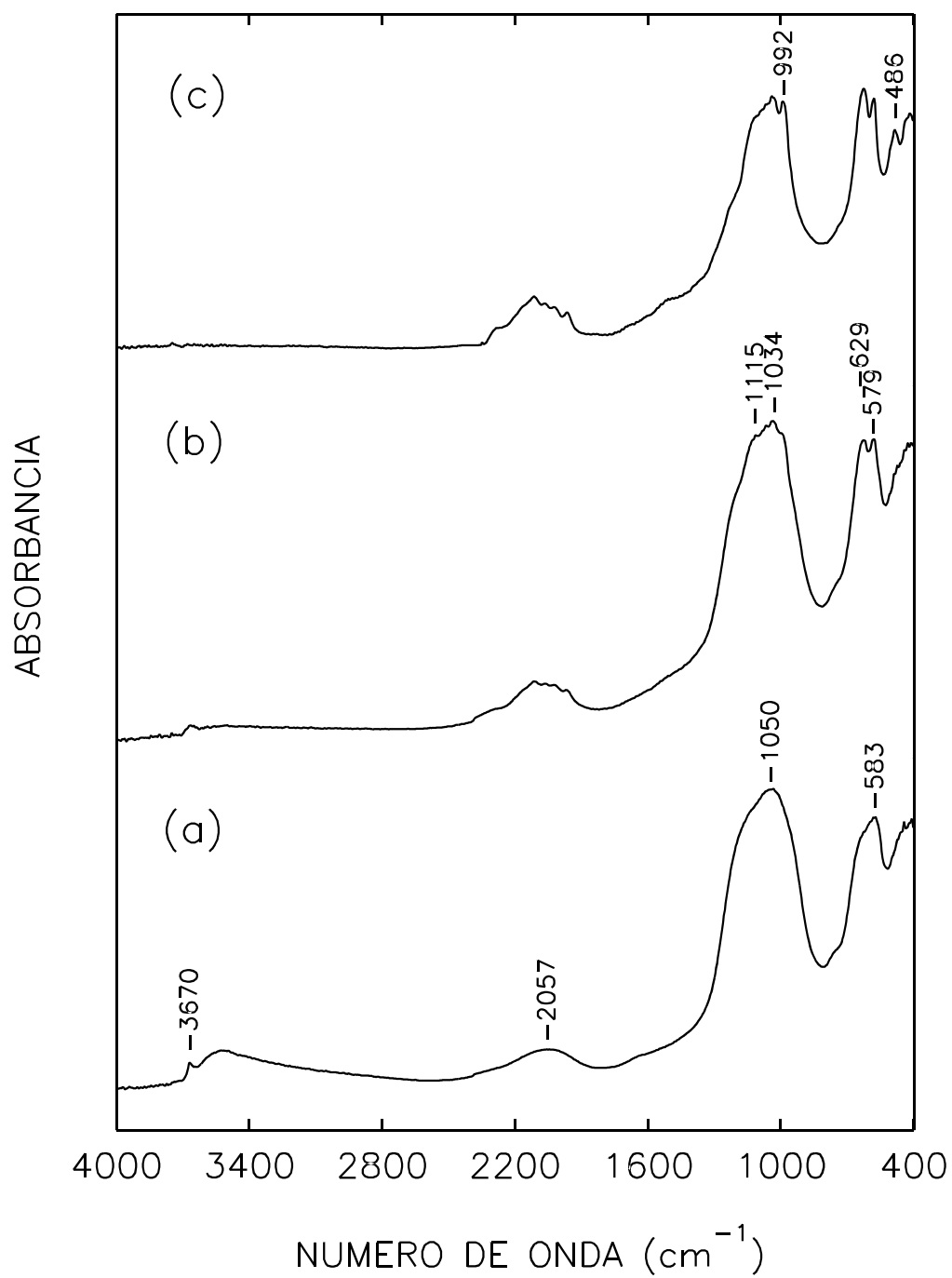


Figura IV.3.1.2
Espectros IR de reflectancia difusa del sólido MgP(OH,H)
calcinado a 773 (a), 923 (b) y 1073 K (c).

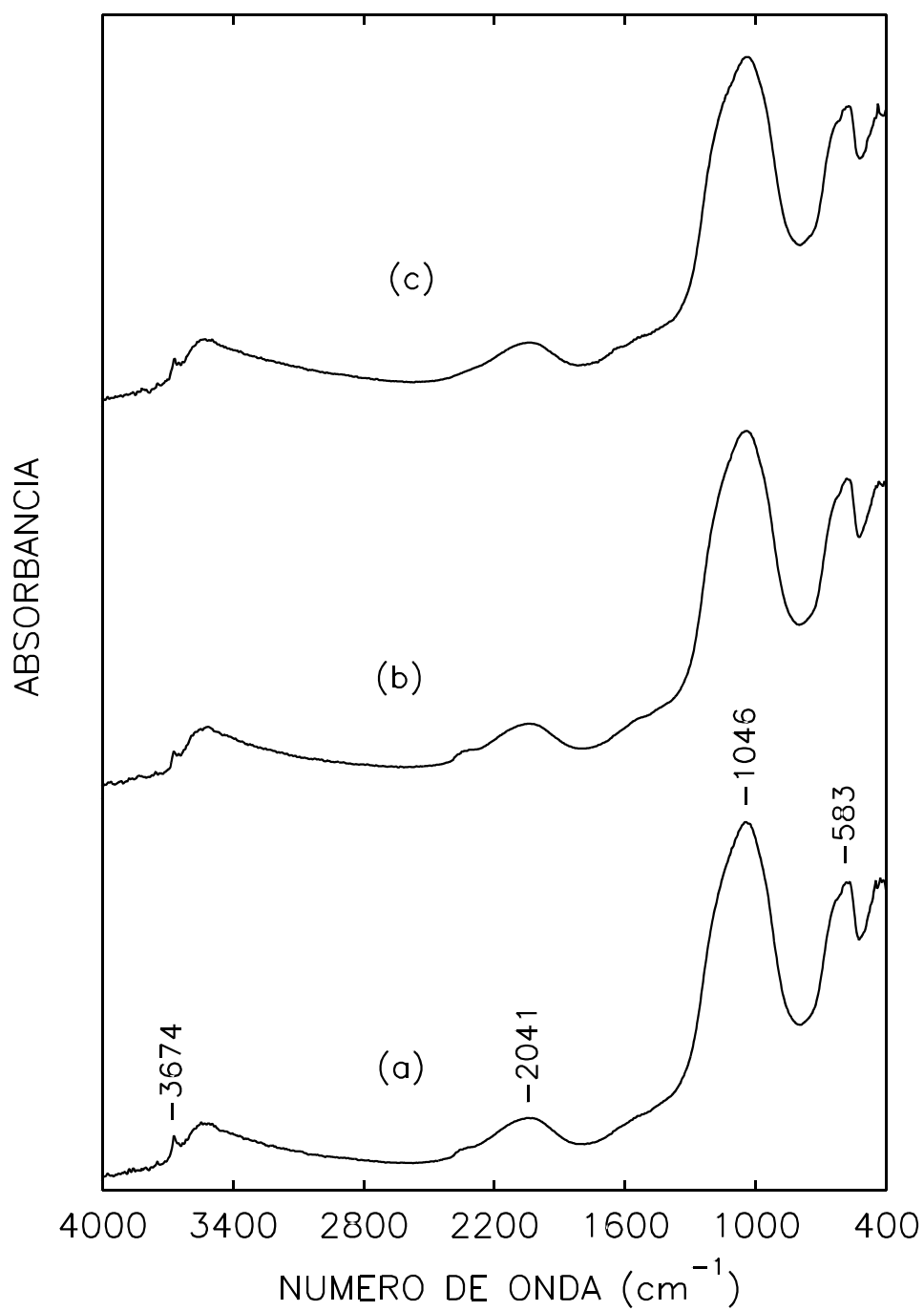


Figura IV.3.1.3
Espectros IR de reflectancia difusa de los sólidos $\text{MgP}(\text{Cl}, \text{H}, \text{C}, \text{pH}7)$ (a), $\text{MgP}(\text{Cl}, \text{H}, \text{C})$ (b) y $\text{MgP}(\text{Cl}, \text{H}, \text{C}, \text{I})$ (c), calcinados a 773 K.

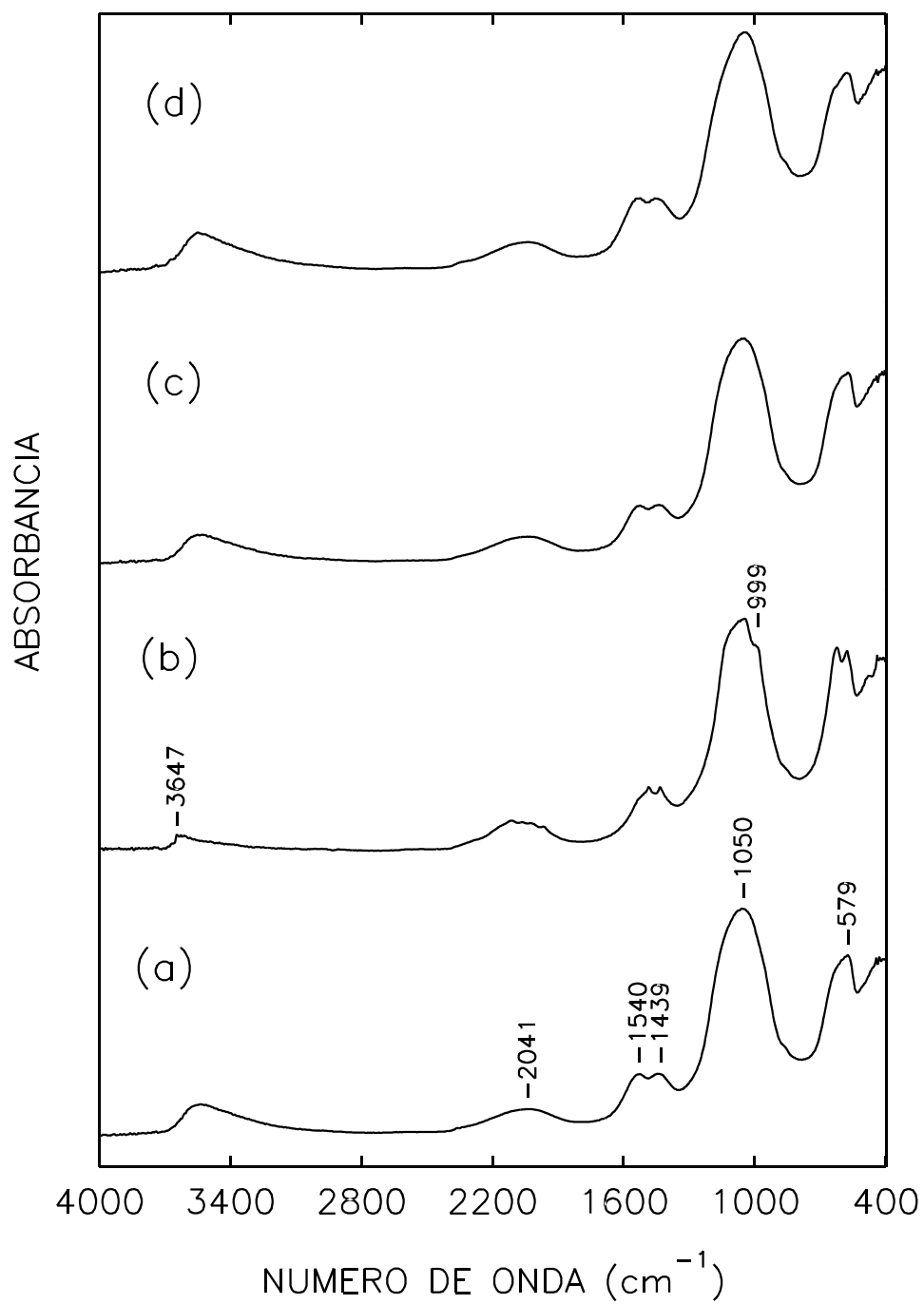


Figura IV.3.1.4
Espectros IR de reflectancia difusa de los sólidos:
MgP(Cl,H) calcinado a 773 (a) y 923 K (b),
MgP(Cl,H,i) (c) y MgP(Cl,H,l) (d) calcinados a 773 K.

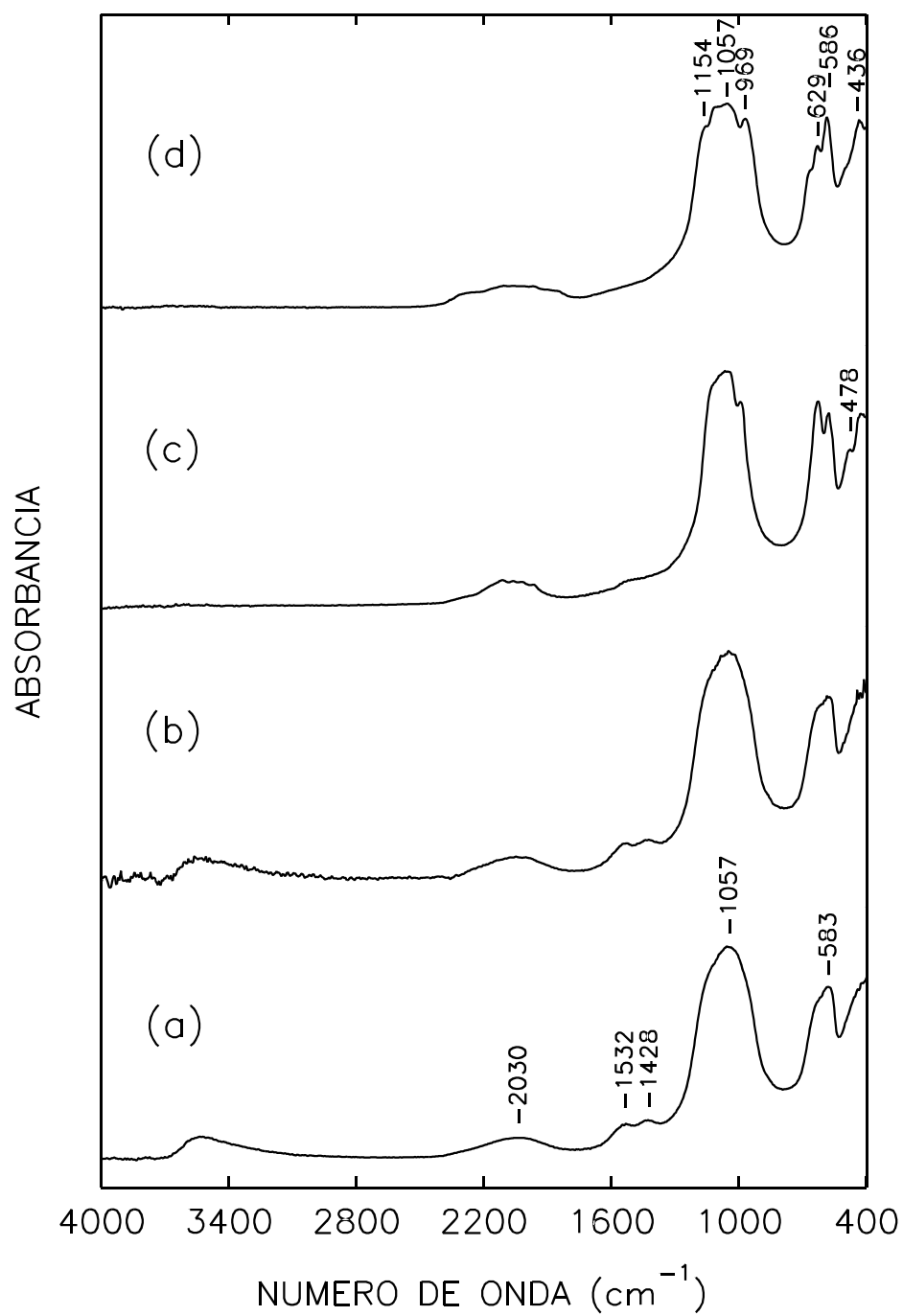


Figura IV.3.1.5
Espectros IR de reflectancia difusa del sólido MgP(Cl,Na)
calcinado a 673 (a), 773 (b), 923 (c) y 1073 K (d).

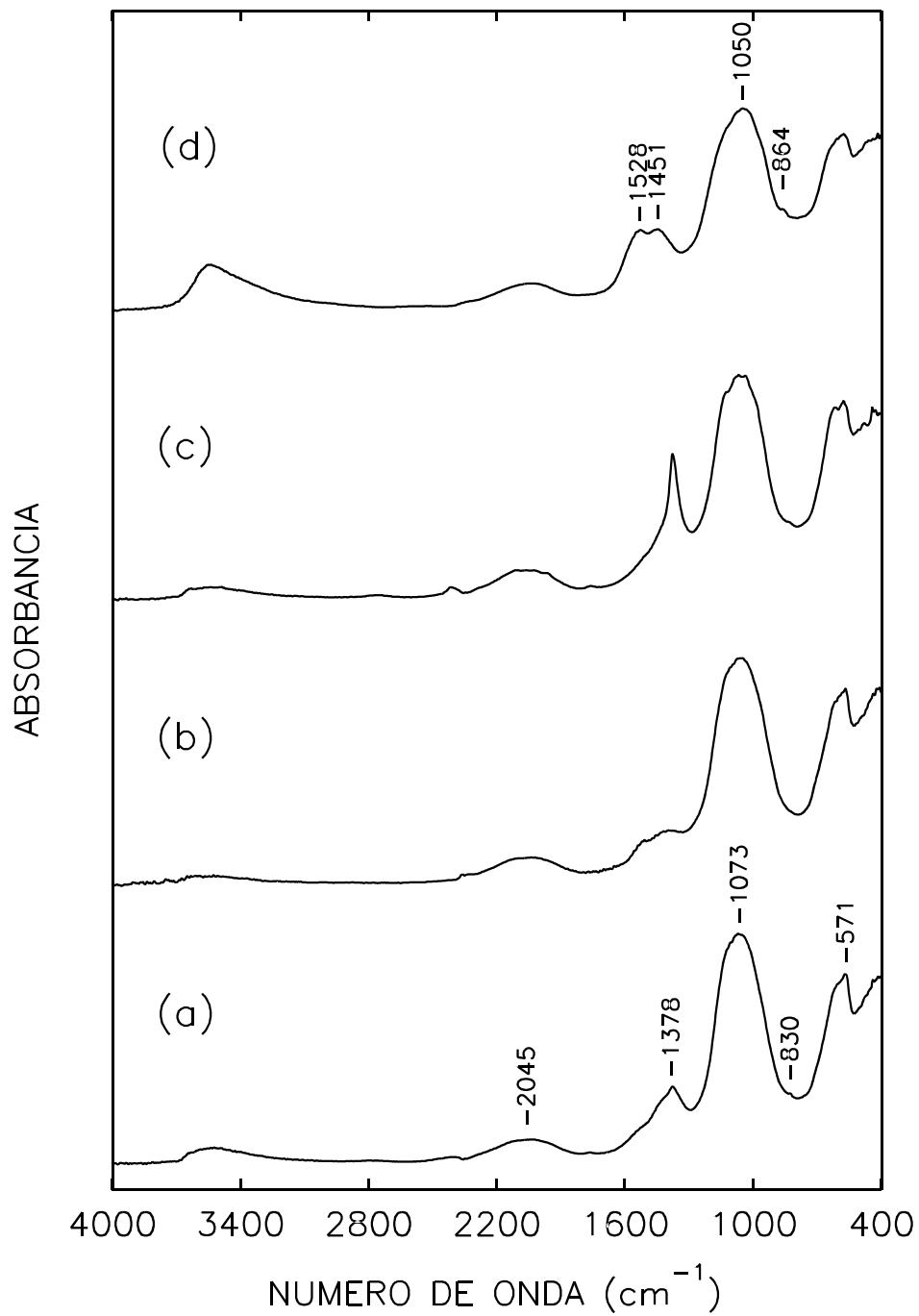


Figura IV.3.1.6
Espectros IR de reflectancia difusa de los sólidos:
MgP(N,H) calcinado a 773 (a) y 923 K (b),
MgP(N,H,i) (c) y MgP(N,H,l) (d) calcinados a 773 K.

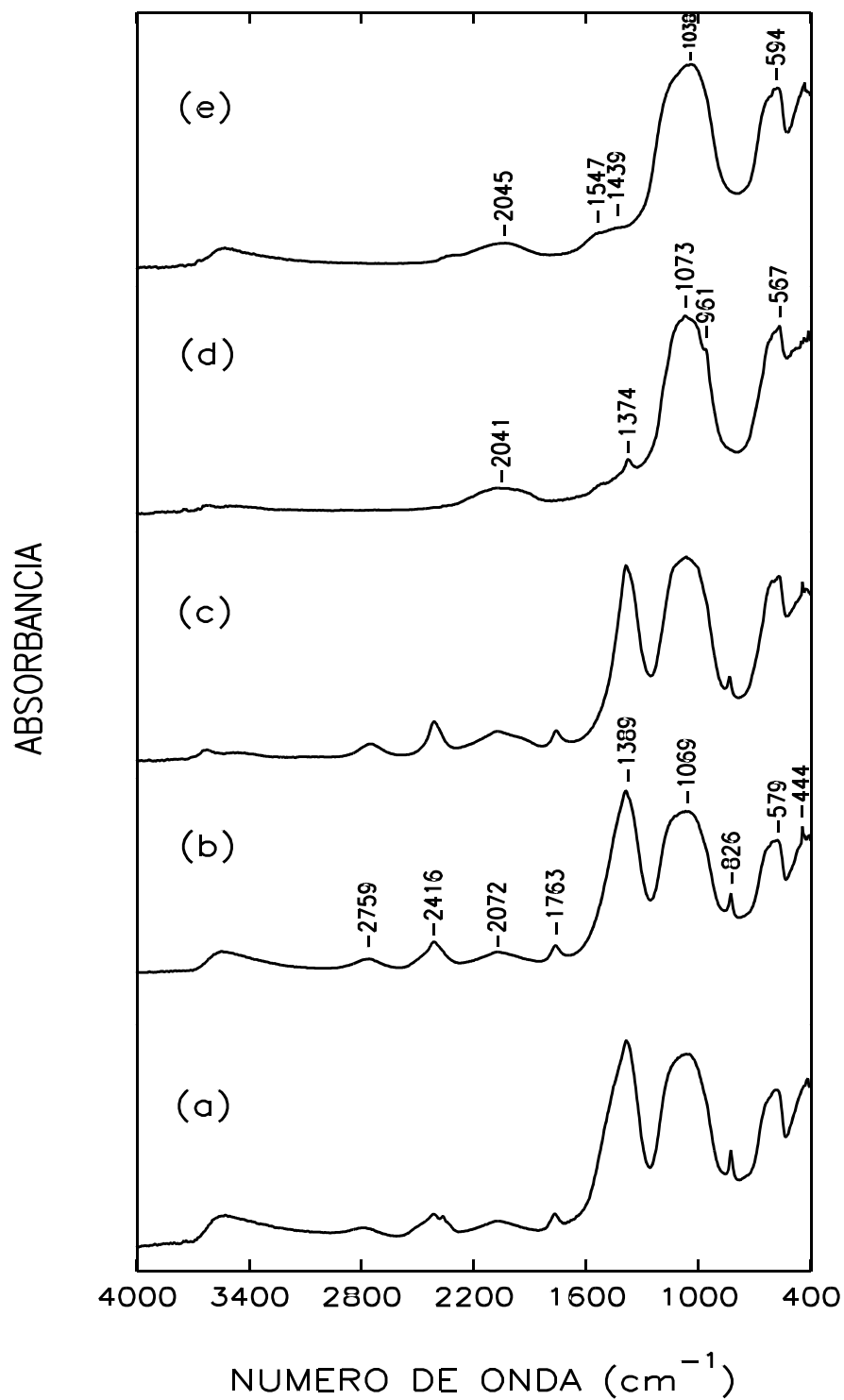


Figura IV.3.1.7
Espectros IR de reflectancia difusa del sólido
MgP(N,Na) calcinado a 573 (a), 673 (b), 773 (c) y 923 K (d),
y del sólido MgP(N,Na,I) calcinado a 773 K (e).

bandas que aparecen a 1440 y 1530 cm^{-1} , aproximadamente. Esto indica la presencia de carbonatos superficiales, que pueden provenir bien del empleo de sosa como agente precipitante en la síntesis de estos sólidos o bien como resultado de la calcinación, al aire, de los mismos. Un doblete a 1526 y 1419 cm^{-1} ha sido asignado por Phillipp *et al.* (18) y otros (19-21) a vibraciones simétricas, antisimétricas y "stretching" de carbonatos superficiales monodentados, que aparecen en la superficie al realizar la adsorción de CO_2 sobre MgO .

Las conclusiones que pueden obtenerse sobre el sólido $\text{MgP}(\text{Cl},\text{Na})$ son las mismas que para el sólido anterior. Sus espectros se dan en la figura IV.3.1.5.

Cuando se emplea nitrato de magnesio para la síntesis de los sólidos pueden ya observarse algunas diferencias importantes. En la figura IV.3.1.6 se dan los espectros obtenidos para el sólido $\text{MgP}(\text{N},\text{H})$ calcinado a dos temperaturas y sometido a lavado con agua o isopropanol. En el sólido calcinado a 773 K pueden observarse, además de algunas bandas ya comentadas en sólidos anteriores, como son las de $\text{P}=\text{O}$ y OH , una banda a 1378 cm^{-1} de intensidad media y otra débil a 830 cm^{-1} , que se distingue como un hombro en la de fosfato, mucho más intensa, que corresponden a vibraciones ν_3 (tensión asimétrica) y ν_2 (flexión fuera del plano) del nitrato (6), respectivamente. Estas bandas se distinguen muy bien en el sólido lavado con isopropanol. En el sólido calcinado a 923 K ya no pueden apreciarse estas bandas debido a la descomposición total de los nitratos superficiales. Cuando el sólido se somete a lavado con agua se producen dos hechos significativos. Por un lado, desaparecen las bandas de nitratos y, por otro, se produce un aumento en la intensidad de absorción en la zona de 3500 cm^{-1} , lo que indica que el tratamiento de lavado produce una eliminación de sales solubles que se encuentran en la superficie del sólido debido a un proceso de coprecipitación durante la síntesis de los mismos, produciendo, al mismo tiempo, un aumento del grado de hidroxilación de la superficie al quedar más limpia de sales extrañas. De otro lado, en el sólido lavado con agua vuelven a aparecer las bandas a 1451 y 1528 cm^{-1} , indicativas de carbonatos superficiales, como ocurría en alguno de los casos anteriores.

A similares deducciones puede llegarse al observar los espectros del sólido $\text{MgP}(\text{N},\text{Na})$ (figura IV.3.1.7). Aparecen las bandas características de los fosfatos y de grupos OH y las bandas correspondientes a nitratos sobre 1380 cm^{-1} y 830 cm^{-1} . Como en el caso anterior al someter al sólido a tratamiento de lavado con agua se produce la pérdida de nitratos solubles en superficie y un aumento del grado de hidroxilación. También existe una diferencia notable en el grado de hidroxilación entre el sólido calcinado a 673 y a 773 K, conservándose hasta mayor temperatura grupos OH que vibran a mayor número de onda.

El lavado con una disolución concentrada de Na_2CO_3 de los sólidos $\text{MgP}(\text{Cl},\text{H})$ y $\text{MgP}(\text{N},\text{H})$ da lugar a los sólidos $\text{MgP}(\text{Cl},\text{H},\text{IC})$ y $\text{MgP}(\text{N},\text{H},\text{IC})$, respectivamente. Los espectros IR apenas muestran diferencias al realizar este tratamiento (figuras IV.3.1.8 y IV.3.1.9). Al igual que en los sólidos anteriores, el tratamiento de lavado con isopropanol no produce, prácticamente, cambios en los espectros, respecto a los no lavados. Sin embargo, el lavado con agua destilada produce

un aumento del grado de hidroxilación. En el caso del sólido $\text{MgP}(\text{N,H,IC,I})$ se ha producido la desaparición de las bandas de nitrato, aunque quedan bandas asociadas a carbonatos.

Por otro lado, comparando los espectros de los sólidos $\text{MgP}(\text{Cl,H})$ y $\text{MgP}(\text{N,H})$, $\text{MgP}(\text{Cl,Na})$ y $\text{MgP}(\text{N,Na})$, se observa cualitativamente que los sólidos sintetizados a partir de nitratos presentan menor absorción en la zona de los OH.

En la figura IV.3.1.10 se dan los espectros de varios sólidos en que se ha encontrado estructura de NaMgPO_4 . El sólido $\text{NaMgP}(\text{Cl,Na},\Delta\text{C})$ calcinado a 773 K presenta un doblete a 1532 y 1428 cm^{-1} , lo que confirma la presencia de carbonatos. Presenta también la banda característica a 868 cm^{-1} , que ha sido empleada para distinguir carbonatos en fosfatos (22,23). Las bandas en la zona de 1400-1500 cm^{-1} corresponden a un modo de vibración ν_3 (tensión asimétrica) y la de 860-880 cm^{-1} a un modo ν_2 (flexión fuera del plano) de carbonatos alcalinos (6). Presenta, por otro lado, otras bandas correspondientes al grupo fosfato y una escasa absorción en la zona de grupos OH. Cuando el sólido se calcina a 1073 K desaparecen las bandas de carbonato, lo que indicaría su descomposición.

El lavado con agua del sólido anterior, dando lugar a $\text{NaMgP}(\text{Cl,Na},\Delta\text{C},773,\text{I})$, produce una disminución drástica de las bandas de carbonato, lo que indica la solubilización y eliminación de gran parte del carbonato presente, y un aumento de la absorción en la zona de grupos OH, junto a cambios estructurales importantes detectados por rayos X.

También se muestran los espectros de los sólidos $\text{NaMgP}(\text{MgHP,Na})$ y NaMgP-N . El primero, sintetizado en fase líquida, presenta una absorción muy débil en la zona de los grupos OH. El segundo, sintetizado en fase sólida, no presenta, prácticamente, adsorción en la zona de los OH y tan sólo merece destacar la presencia de las bandas de nitratos (a 1380 y 830 cm^{-1}), lo que indica que aún queda parte de nitratos superficiales sin descomponer.

En cuanto al ortofosfato de magnesio comercial impregnado con carbonato sódico, únicamente cabe mencionar, respecto al sólido no tratado, que presentan el doblete de bandas a 1439 y 1528 cm^{-1} y un hombro a 872 cm^{-1} , particularmente en las muestras de mayor contenido en carbonato. Los espectros se muestran en la figura IV.3.1.11.

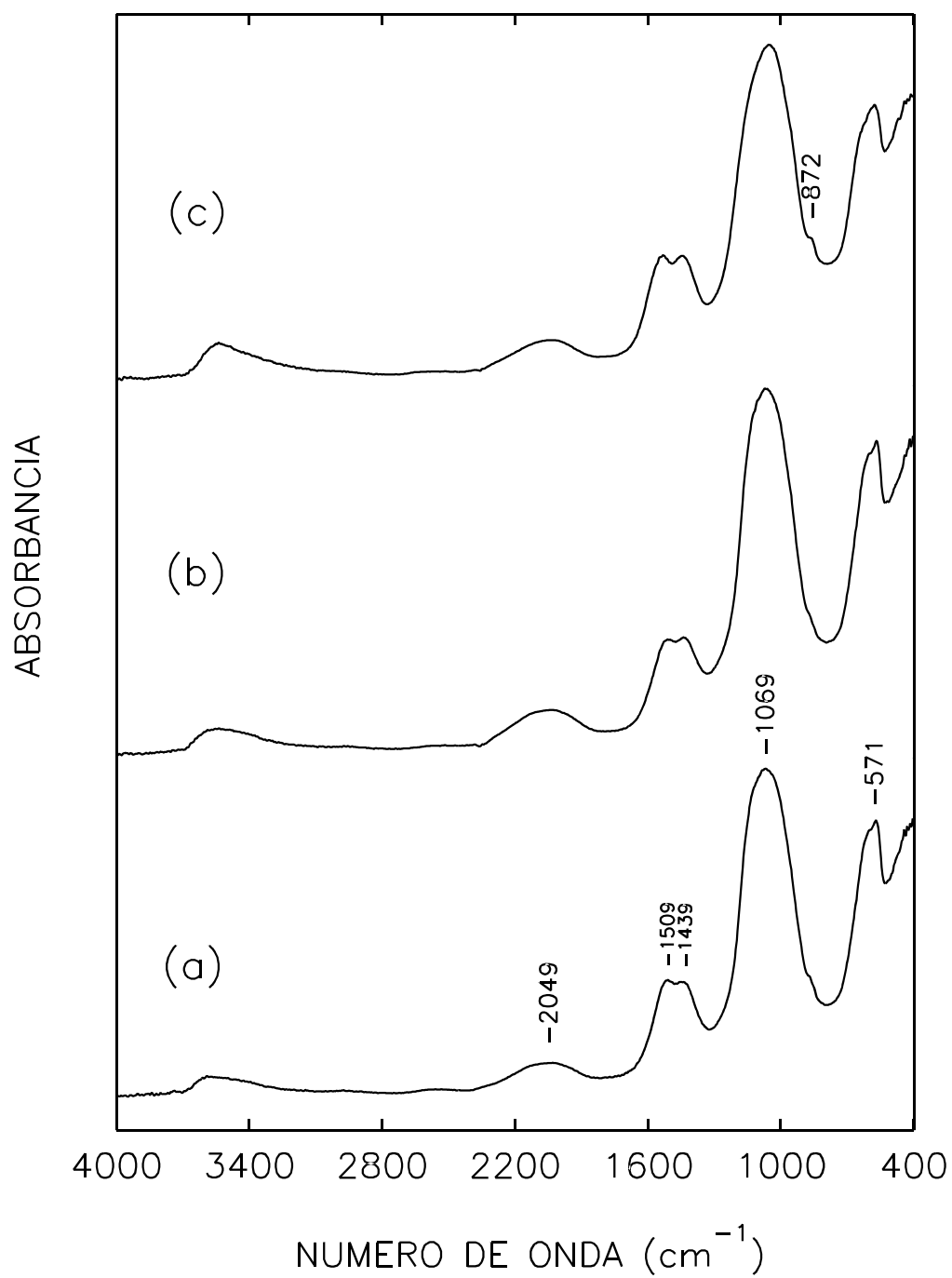


Figura IV.3.1.8
Espectros IR de reflectancia difusa de los sólidos:
MgP(Cl,H,IC) (a), MgP(Cl,H,IC,i) (b) y MgP(Cl,H,IC,l) (c), calcinados a 773 K.

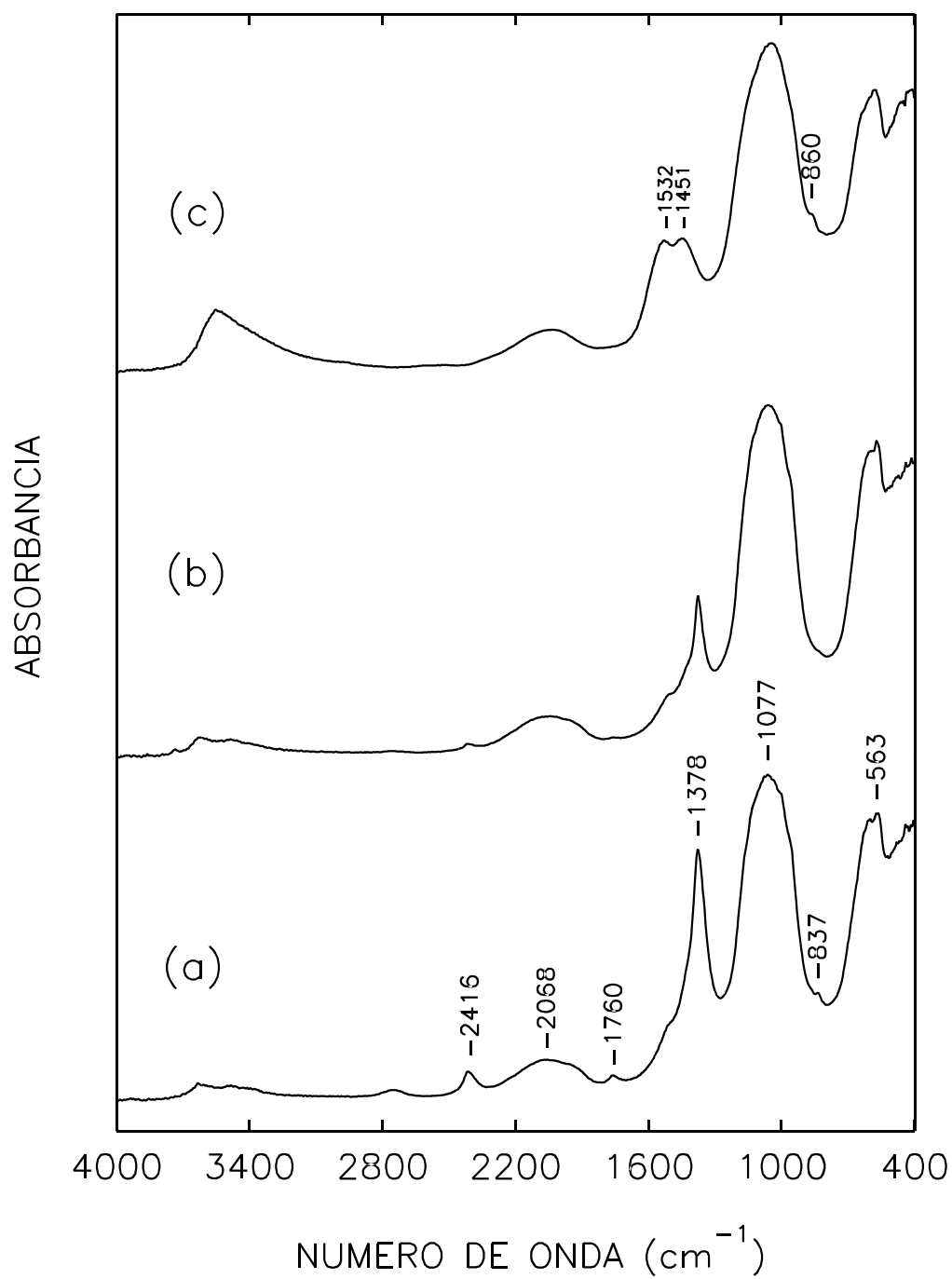


Figura IV.3.1.9

Espectros IR de reflectancia difusa de los sólidos:

MgP(N,H,IC) (a), MgP(N,H,IC,i) (b) y MgP(N,H,IC,l) (c), calcinados a 773 K.

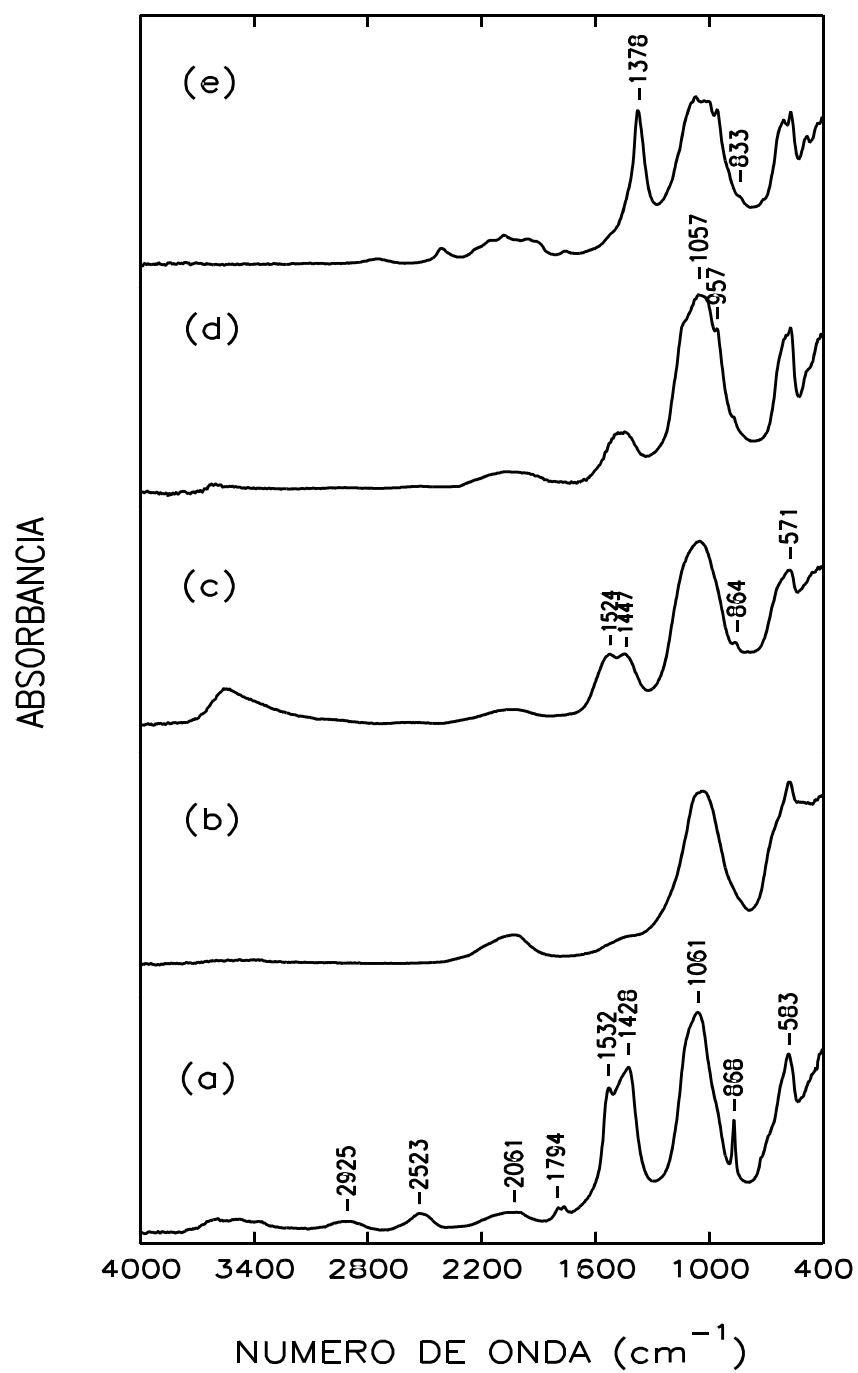


Figura IV.3.1.10

Espectros IR de reflectancia difusa de los sólidos: NaMgP(Cl,Na,\Delta C) calcinado a 773 (a) y 1073 K (b), NaMgP(Cl,Na,\Delta C,773,l) (c), NaMgP(MgHP,Na) (d) y NaMgP-N (e).

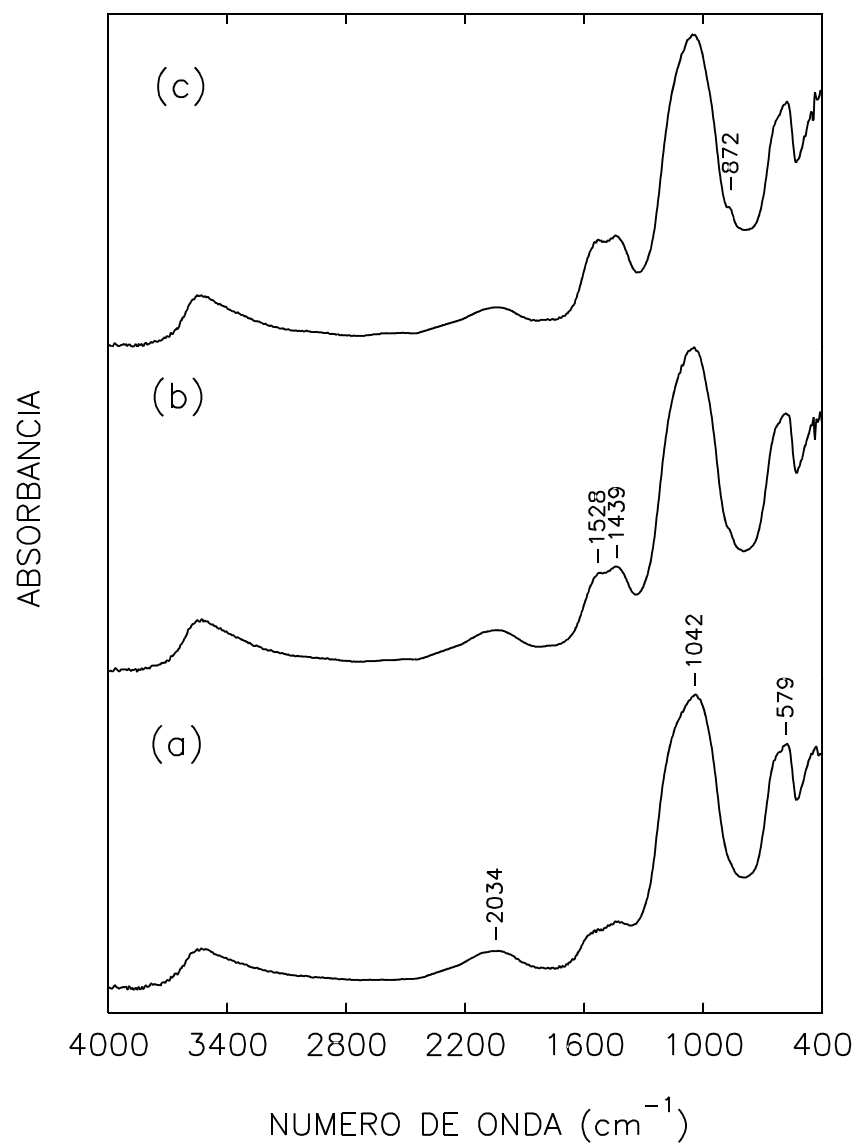


Figura IV.3.1.11
Espectros IR de reflectancia difusa del sólido MgP_C impregnado con
un 1 % (a), 5 % (b) y 10 % (c) de Na₂CO₃.

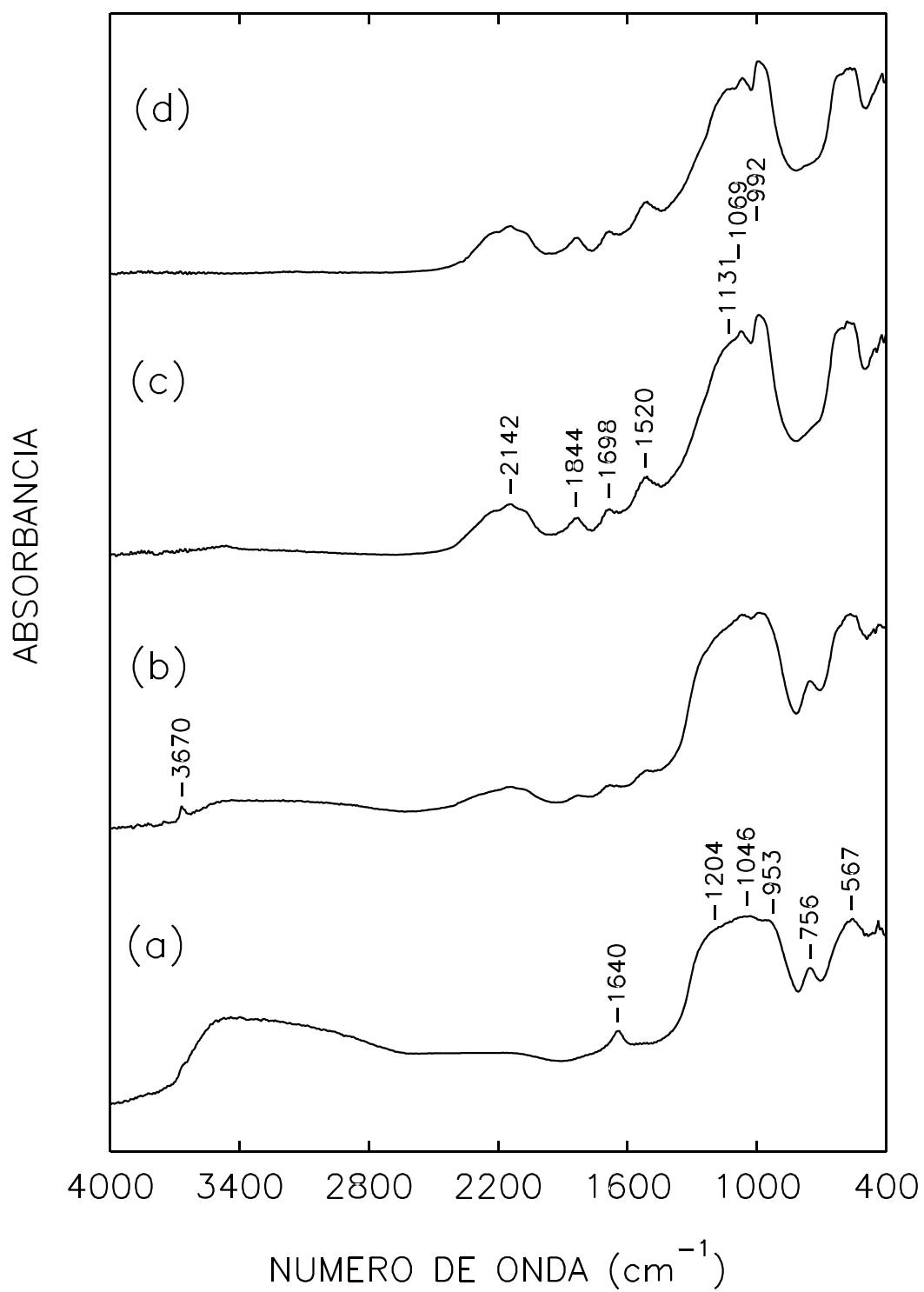


Figura IV.3.1.12
Espectros IR de reflectancia difusa del sólido MgPP_c
calcinado a 623 (a), 773 (b), 923 (c) y 1073 K (d).

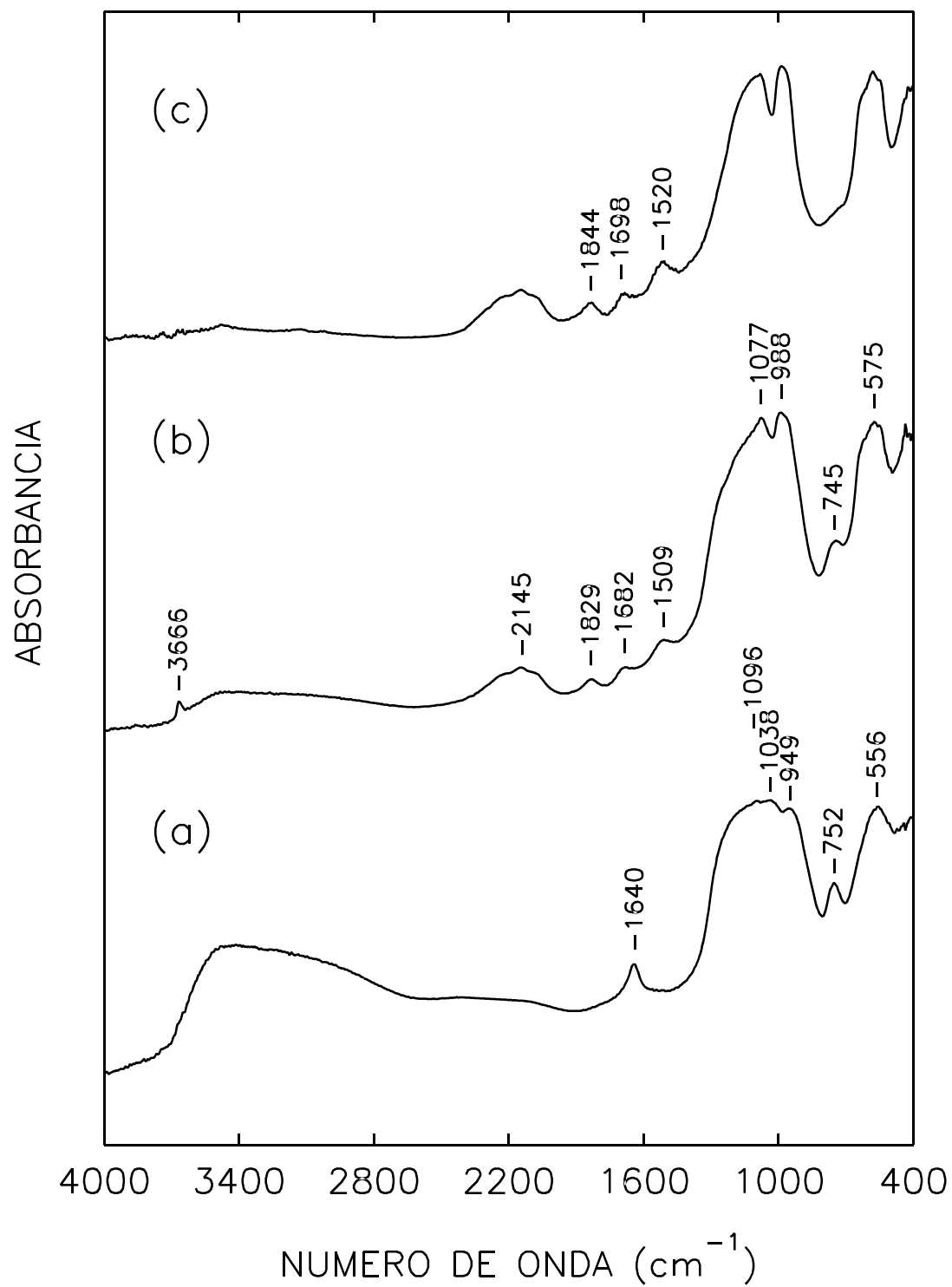


Figura IV.3.1.13
Espectros IR de reflectancia difusa del sólido MgPP(OH,H)
calcinado a 623 (a), 773 (b) y 923 K (c).

IV.3.1.3.2. PIROFOSFATOS DE MAGNESIO

En la figura IV.3.1.12 aparecen los espectros de reflectancia difusa para el sólido comercial $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, denominado MgPP_C , calcinado a varias temperaturas. En todos los casos se observa una fuerte absorción en la zona de $900\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$, debida a vibraciones de tensión P-O en pirofosfatos. También aparece una banda sobre 750 cm^{-1} , aunque en los calcinados a temperatura más alta esta banda queda interferida por la de 575 cm^{-1} , de gran intensidad y anchura. Estas bandas se atribuyen a las vibraciones de P-O-P (6,7). A medida que aumenta la temperatura la banda a 992 cm^{-1} incrementa su intensidad. Aparecen otras bandas muy débiles, relacionadas con la absorción de este grupo. El sólido calcinado a 623 K todavía presenta una fuerte absorción en la zona de $3000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. Cuando se calcina a 773 K ya tan sólo se observa una banda muy débil a 3670 cm^{-1} , lo que parece indicar la drástica reducción de grupos OH superficiales. Esta banda, que también aparece en algunos ortofosfatos de magnesio, podría corresponder a vibraciones de tensión P-OH.

Para un sólido análogo al anterior, pero sintetizado por nosotros, denominado $\text{MgPP}(\text{OH,H})$, sus espectros se dan en la figura IV.3.1.13. Como puede observarse existe una gran coincidencia con el sólido anterior, lo que confirma los resultados obtenidos por difracción de rayos X. Lo mismo puede decirse del sólido obtenido por precipitación con amoníaco, denominado $\text{MgPP}(\text{Cl,H,NH}_3)$, cuyo espectro se da en la figura IV.3.1.14 y que coincide, plenamente, con los anteriores.

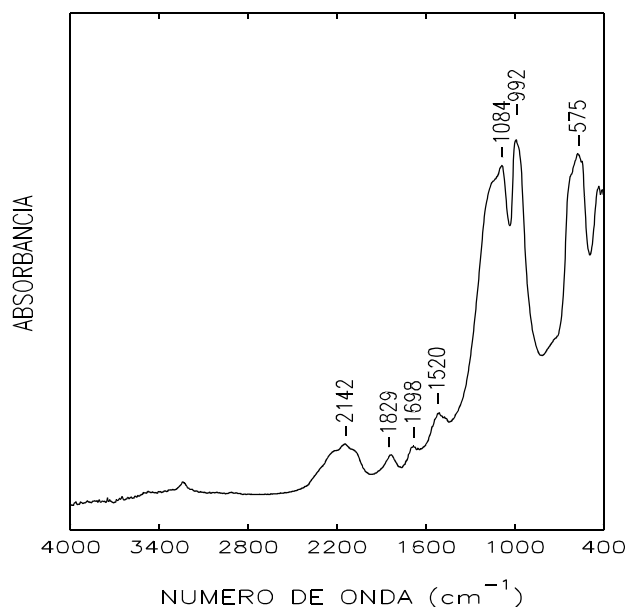


Figura IV.3.14

Espectro IR de reflectancia difusa del sólido $\text{MgPP}(\text{Cl,H,NH}_3)$ calcinado a 923 K .

IV.3.1.3.3. OXIDOS DE MAGNESIO

En la figura IV.3.1.15 aparecen los espectros obtenidos para un hidróxido de magnesio comercial calcinado a varias temperaturas. Estos espectros presentan absorciones significativas en la zona de grupos OH. Todos los sólidos presentan una amplia absorción entre 3300 y 3800 cm^{-1} , donde se pueden distinguir varios máximos a 3735, 3630, 3530 y 3380 cm^{-1} . Como puede observarse en la figura, cuando el sólido se ha calcinado a 623 K, existe una banda intensa y aguda a 3693 cm^{-1} . Al ser calcinado a 773 K esta banda desaparece, aumentando la de 3739 cm^{-1} . Por otro lado, en el espectro a temperatura ambiente, realizado sobre una pastilla del sólido sin calcinar (figura IV.3.1.16) se observa tan sólo una banda sobre 3700 cm^{-1} .

Coluccia *et al.* (24-26) y Echterhoff y Knözinger (27) han llevado a cabo recientes estudios de la estructura de los grupos hidroxilo en óxidos de magnesio. Todas las bandas anteriores han sido asignadas a grupos Mg-OH diferentes (28).

La banda a 3700 cm^{-1} está presente principalmente en superficies completamente hidroxiladas (28). Echterhoff y Knözinger (27) han atribuido esta banda a $\text{Mg}(\text{OH})_2$ másico. Otros autores, como Kirklin *et al.* (29), Glass y Searle (30), y Sibley *et al.* (31), asocian esta banda a grupos OH que no forman enlaces de hidrógeno, debido a la precipitación de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en el óxido. Sin embargo, Coluccia *et al.* (24) sugieren que esta banda podría ser debida a grupos OH terminales de largas cadenas con enlaces de hidrógeno. En estos estudios encuentran que la intensidad de la banda a 3740 cm^{-1} se incrementa, sustancialmente, cuando la banda a 3700 cm^{-1} se elimina.

Anderson *et al.* (32) atribuyen la banda a 3735 cm^{-1} a grupos hidroxilo unidos a átomos de magnesio superficiales, y las frecuencias entre 3650 y 3550 cm^{-1} a grupos hidroxilo unidos a la segunda capa de átomos de magnesio, los cuales están muy perturbados. Proponen ésto de acuerdo al modelo convencional de la superficie del óxido, considerando que expone preferentemente la cara [100]. Sin embargo, Coluccia *et al.* (26) han desarrollado un nuevo modelo basado en el argumento de que los cristalitos es difícil que sean perfectamente regulares exponiendo sólo la cara [100]. Así, los centros en las caras [100] deben ser pentacoordinados pero deben existir centros tetra y tricoordinados en las aristas y esquinas, respectivamente. Sugieren que los hidroxilos en las caras [100] deben absorber a bajas frecuencias (3650-3450 cm^{-1}) debido a la mayor posibilidad de perturbación por especies vecinas, mientras que aquéllos que tienen un número menor de especies vecinas deben absorber a mayores frecuencias ($>3700 \text{ cm}^{-1}$). En definitiva, los grupos hidroxilos unidos a magnesio situados en las caras del cristalito absorben entre 3650-3450 cm^{-1} , y la banda a 3735 cm^{-1} se debe a grupos hidroxilo situados en aristas y esquinas del cristalito. López *et al.* (33,34) consideran que las especies con enlaces de hidrógeno débiles absorben

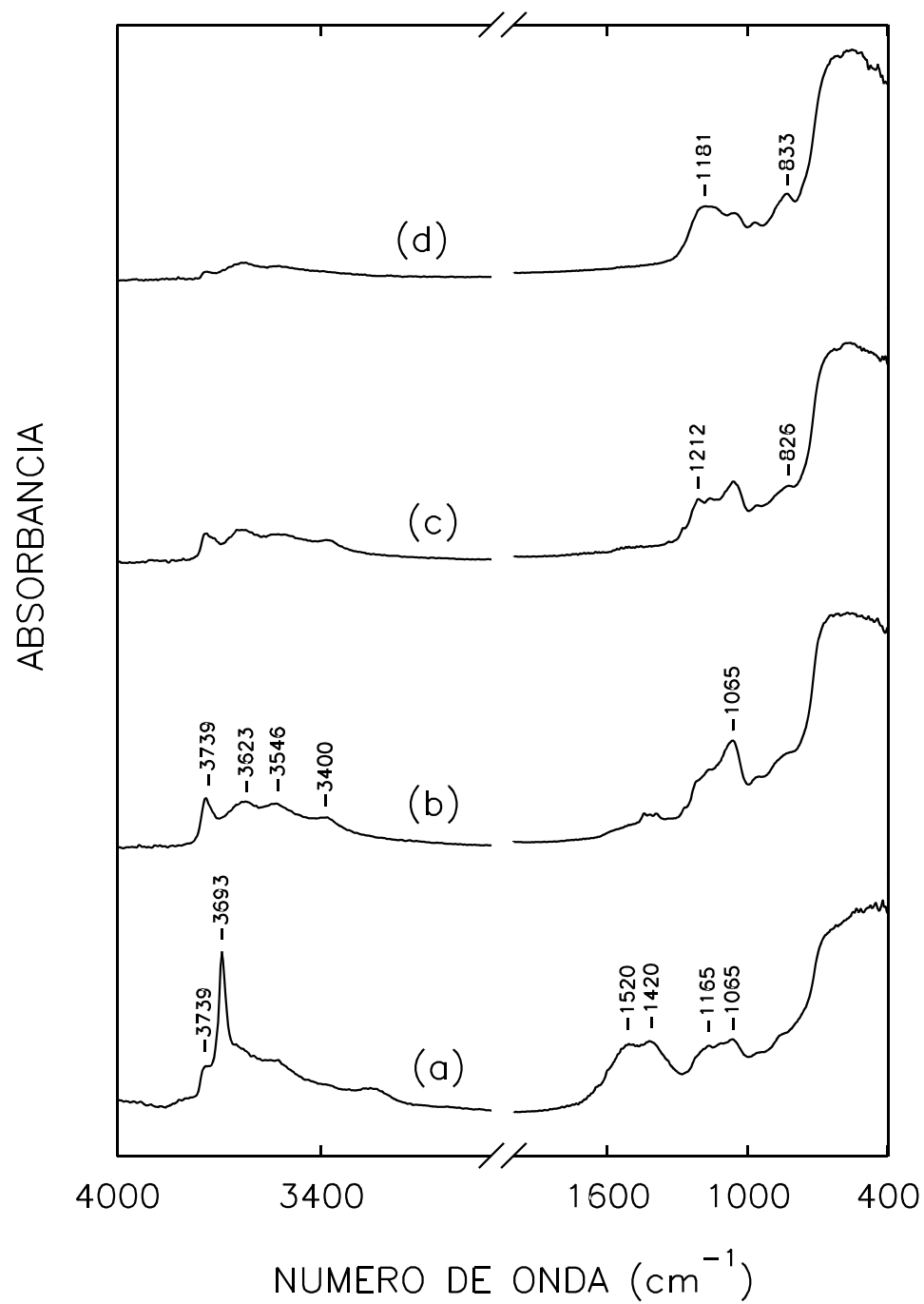


Figura IV.3.1.15
Espectros IR de reflectancia difusa del sólido MgO_c
calcinado a 623 (a), 773 (b), 923 (c) y 1073 K (d).

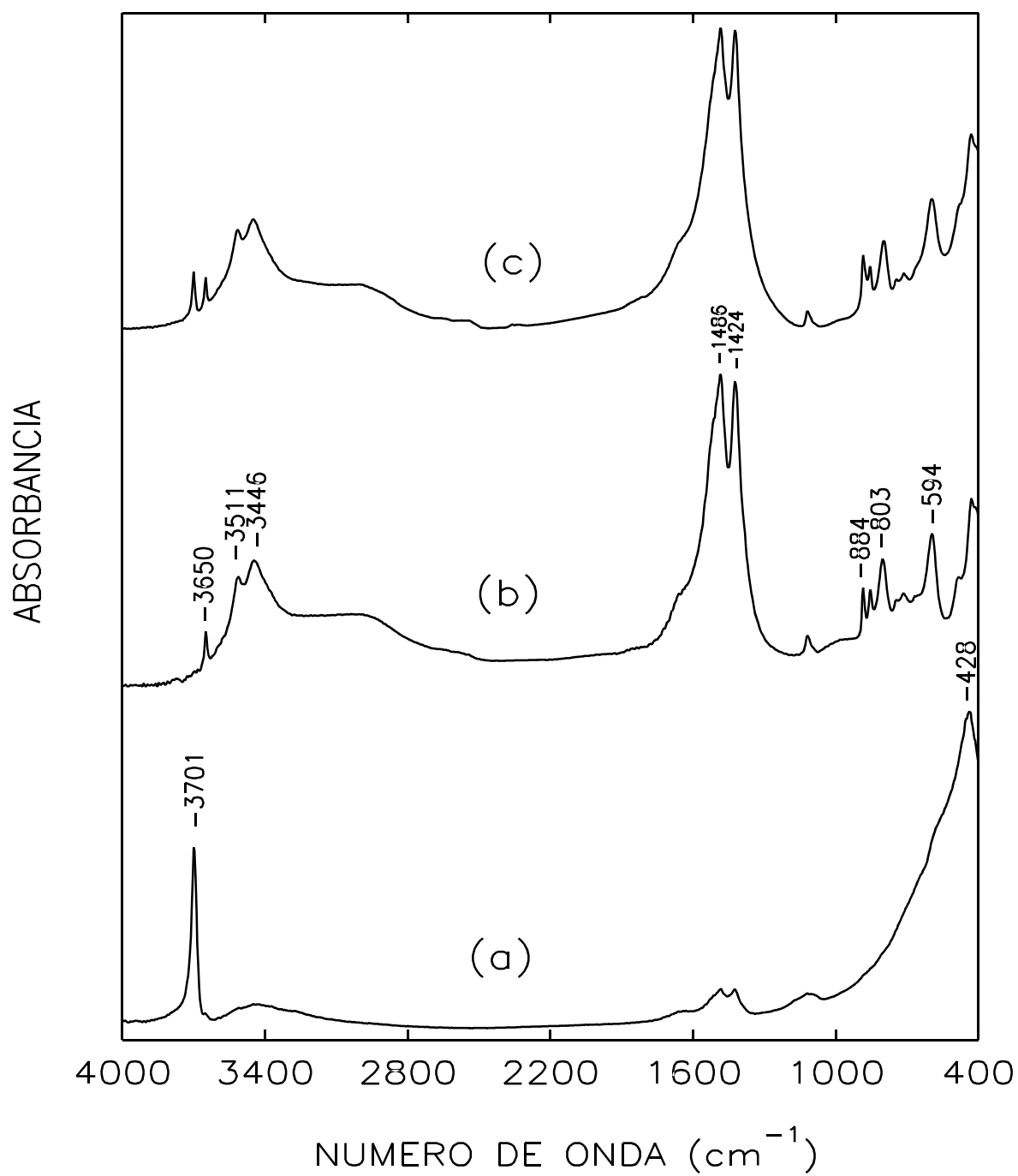


Figura IV.3.1.16
Espectros IR en pastilla de KBr a temperatura ambiente
de los sólidos no calcinados: MgO_C (a), CARBAS (b) y MgO_S (c).

entre 3640-3500 cm^{-1} . Así, los grupos hidroxilo primarios que forman enlaces de hidrógeno absorben en el límite de mayores frecuencias de esta región (3640 cm^{-1}), y conforme el enlace entre el oxígeno e hidrógeno se debilita, los picos aparecen a frecuencias inferiores.

En la figura IV.3.1.17 se muestra el espectro del sólido MgO_s calcinado a 773 K. Este espectro presenta una banda de absorción en la zona de OH parecida a la del sólido comercial calcinado a la misma temperatura. El resto de las bandas son de carbonato, una fuerte a 1439 cm^{-1} y una media a 880 cm^{-1} . También muestra una banda débil a 1771 cm^{-1} , asignada a la tensión C=O. Presenta otras bandas muy débiles y anchas a 2852 y 2485 cm^{-1} . Estos restos de carbonato pueden deberse a la presencia de carbonato sódico, de magnesio e incluso mixtos, como se comprobó mediante rayos X. El espectro IR de Na_2CO_3 comercial se muestra en la figura IV.3.1.21. En la figura IV.3.1.16 se muestra el IR de este sólido, sin calinar, en pastilla. Presenta un espectro similar al del sólido comercial CARBAS, aunque muestra una banda a 3700 cm^{-1} que está presente en el espectro de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Esto confirma la presencia de hidroxicarbonatos de magnesio, caracterizados por difracción de rayos X.

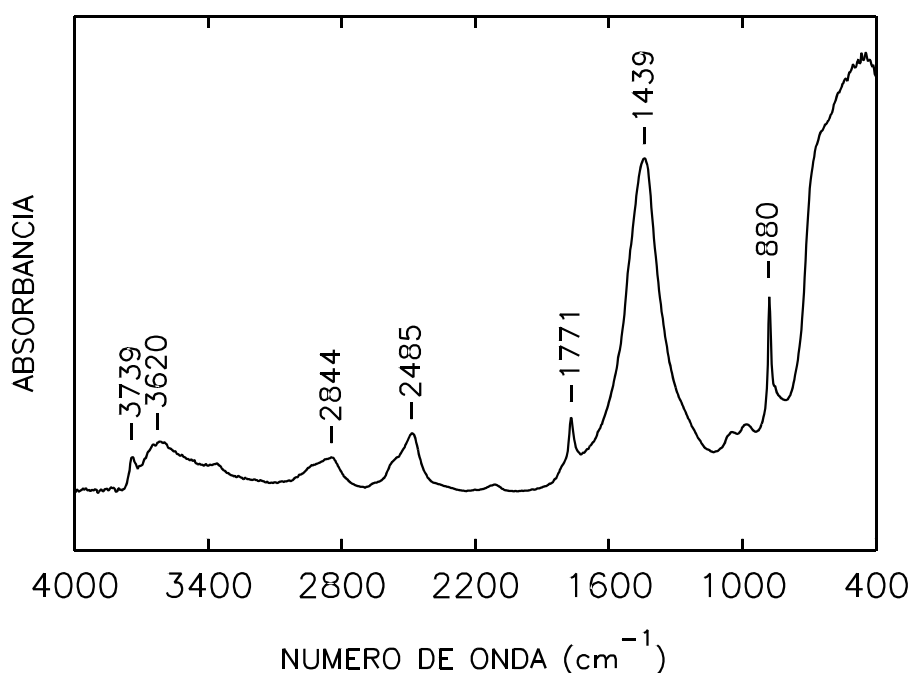


Figura IV.3.1.17
Espectro IR de reflectancia difusa del sólido MgO_s calcinado a 773 K.

IV.3.1.3.4. SISTEMAS ORTOFOSFATO DE MAGNESIO-OXIDO DE MAGNESIO

En la figura IV.3.1.18 se muestran los espectros DRIFT de los sistemas obtenidos a partir de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. También se muestra el de este sólido calcinado, como el resto, a 773 K. Se aprecia que a medida que aumenta el contenido en ortofosfato se produce una disminución de la absorción en la zona próxima a 3740 cm^{-1} , típica como ya se ha visto de vibraciones de tipo Mg-OH en óxidos de magnesio. Por otro lado, aparece la banda de PO_4^{3-} tetraédrico, muy intensa, y las bandas asociadas a grupos carbonato superficiales.

En la figura IV.3.1.19 se dan los espectros DRIFT de los sistemas sintetizados a partir del carbonato básico de magnesio, cuyo espectro también aparece en la figura. Los razonamientos que pueden hacerse son análogos a los de los sistemas anteriores. El espectro IR del sólido CARBAS, sin calcinar, en pastilla aparece en la figura IV.3.1.16. No presenta la banda a 3700 cm^{-1} , característica de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. El sólido MgO_s presenta un espectro muy parecido al de este sólido, como cabía esperar de los resultados encontrados mediante difracción de rayos X.

En la figura IV.3.1.20 se dan los espectros para los sistemas MgOP1 y MgOP2. La zona de grupos OH es parecida a la de los sistemas anteriores aunque la banda de fosfato aparece muy desdoblada. Por otro lado, en los sólidos no lavados con agua aparecen bandas en la zona de $1400\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$, correspondientes, probablemente, a carbonatos que estén impurificando las muestras. En los sólidos lavados con agua estas bandas casi han desaparecido.

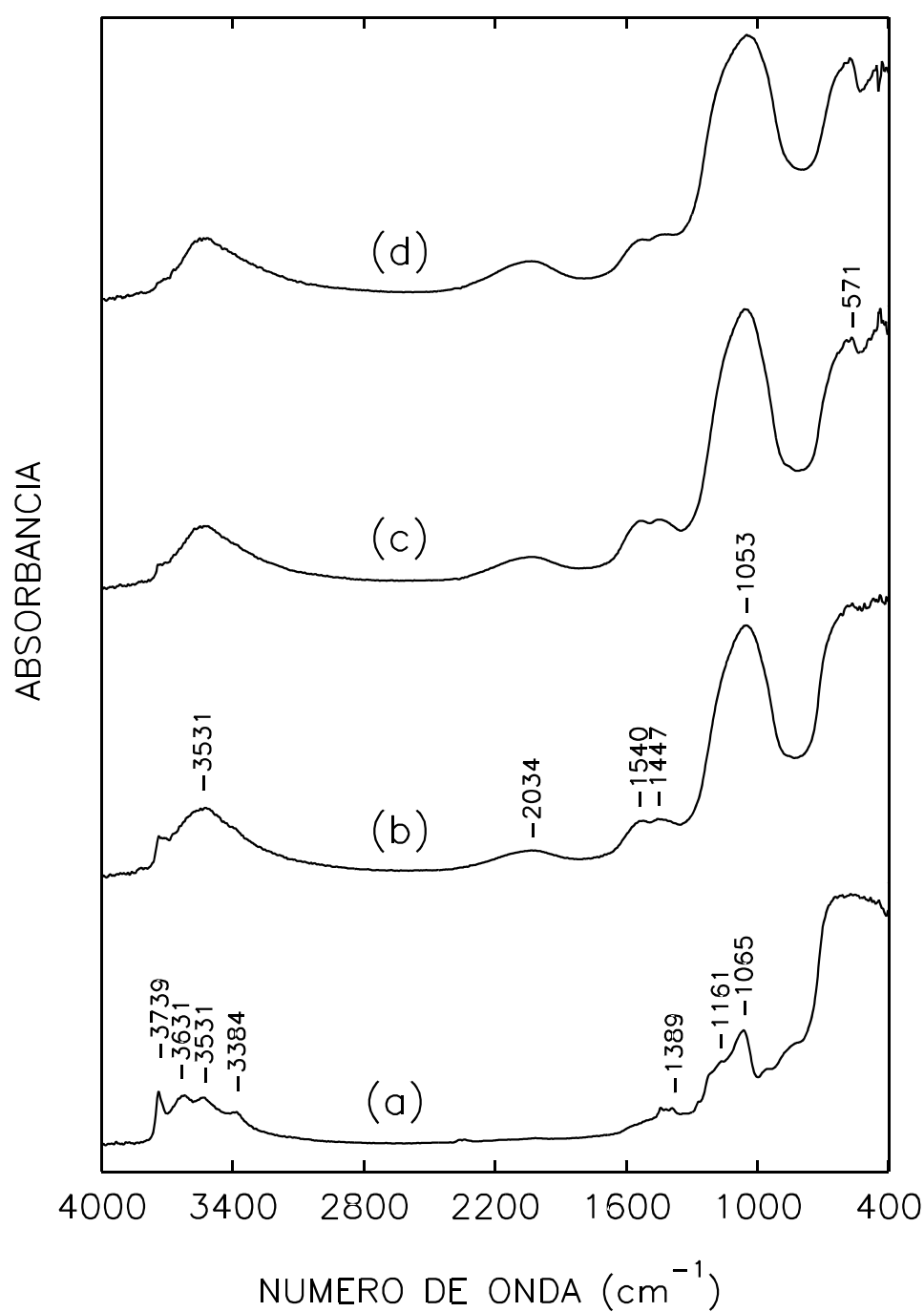


Figura IV.3.1.18
Espectros IR de reflectancia difusa de los sólidos: MgO_c (a), $\text{MgO}^{75}\text{P}^{25}$ (b), $\text{MgO}^{50}\text{P}^{50}$ (c) y $\text{MgO}^{25}\text{P}^{75}$ (d), calcinados a 773 K.

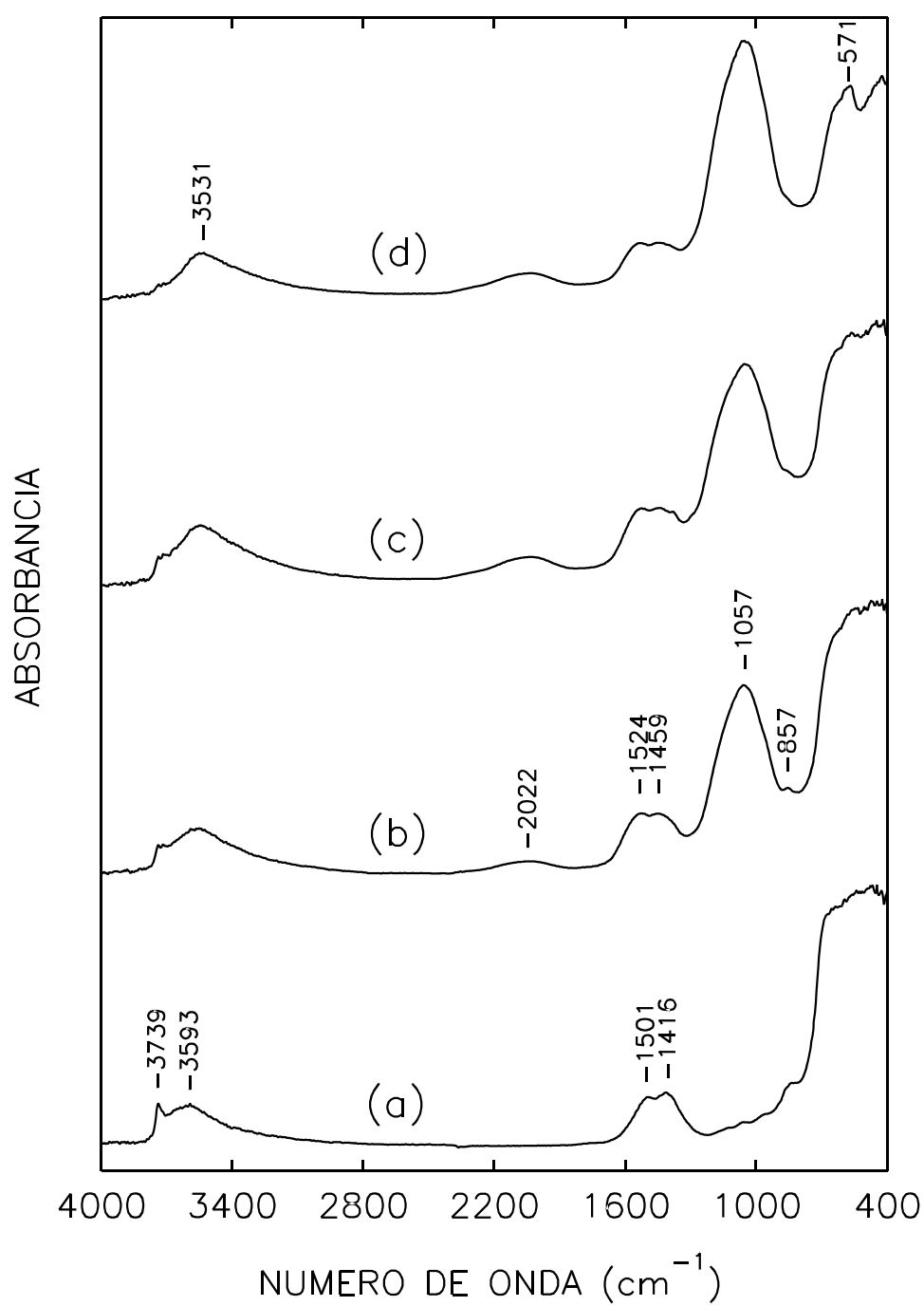


Figura IV.3.1.19

Espectros IR de reflectancia difusa de los sólidos: CARBAS (a), CMgO⁷⁵P²⁵ (b), CMgO⁵⁰P⁵⁰ (c) y CMgO²⁵P⁷⁵ (d), calcinados a 773 K.

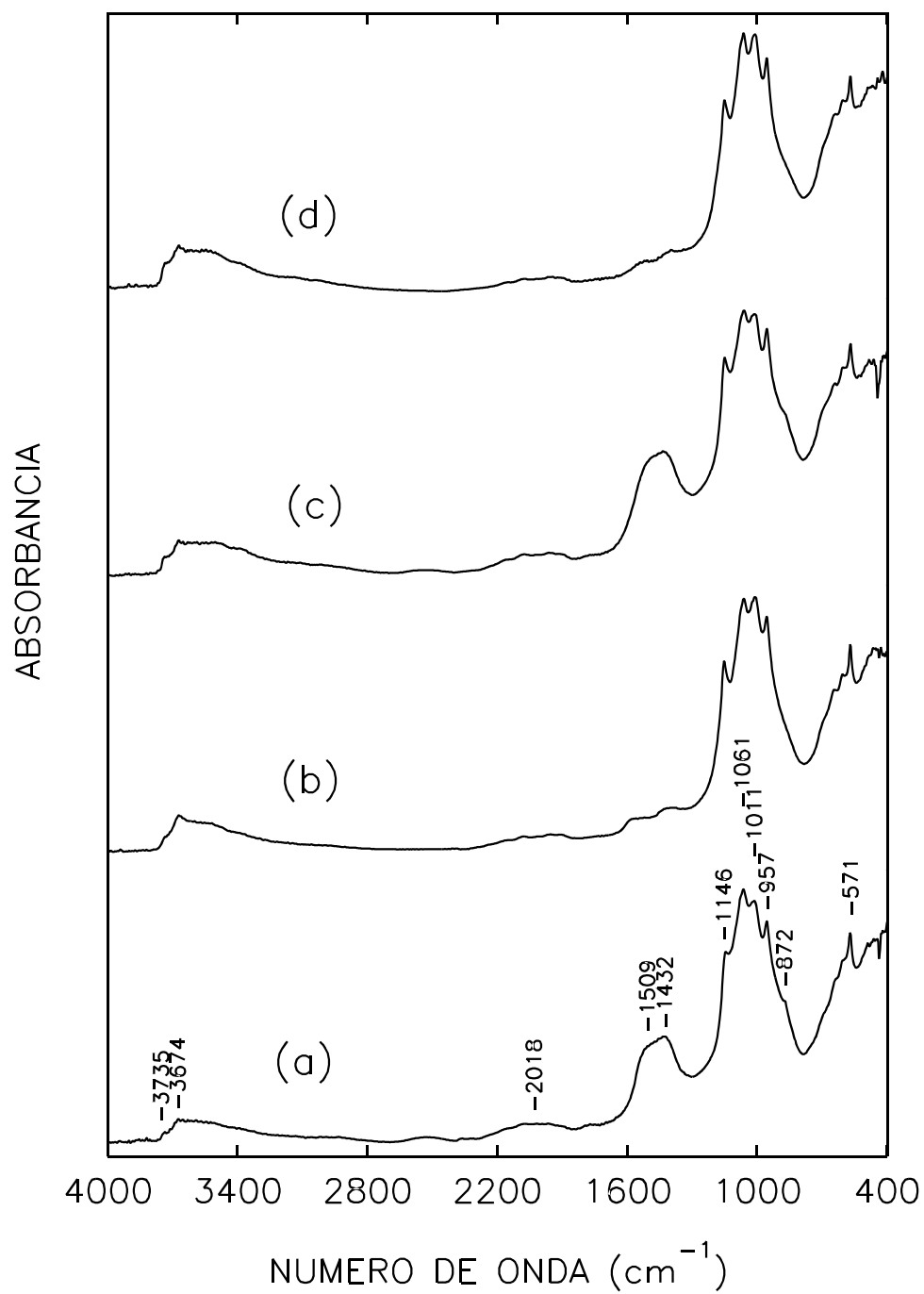


Figura IV.3.1.20

Espectros IR de reflectancia difusa de los sólidos: MgOP1(OH,Na) (a), MgOP1(OH,Na,l) (b), MgOP2(OH,Na) (c) y MgOP2(OH,Na,l) (d), calcinados a 773 K.

IV.3.1.3.5. ORTOFOSFATOS DE ZINC Y OXIDOS DE ZINC.

En la figura IV.3.1.21 se dan los espectros DRIFT de los ortofosfatos de zinc sintetizados, calcinados a 773 K, y también los del óxido de zinc, tanto comercial como sintetizado. Asimismo se han realizado los espectros de estos sólidos calcinados a 673 K, pero no muestran diferencias con aquéllos. Además, se han incluido los espectros DRIFT de carbonato sódico y fosfato bisódico, calcinados a 773 K, que serán utilizados como referencias, ya que ambos han sido empleados en la síntesis. En primer lugar, se observa una absorción muy débil en la región de vibración de grupos OH, tanto en los ortofosfatos como en los óxidos. Por otro lado, aparece una banda muy intensa entre 900-1200 cm^{-1} asignada a $\nu_{\text{P-O}}$, y otras entre 400-600 cm^{-1} asignadas a $\nu_{\text{O-P-O}}$.

En el espectro de Na_2CO_3 aparecen bandas a 1435 cm^{-1} y 1767 cm^{-1} , atribuidas a vibraciones de tensión $\nu_{\text{C-O}}$ y $\nu_{\text{C=O}}$, respectivamente. La banda a 879 cm^{-1} se asigna a vibraciones de flexión fuera del plano. Aparecen algunas otras bandas no asignadas a 2481, 2932 y 2847 cm^{-1} . Todas estas bandas aparecen en los espectros de los sólidos NaZnP y ZnO_s , a los que se añadió Na_2CO_3 durante la síntesis.

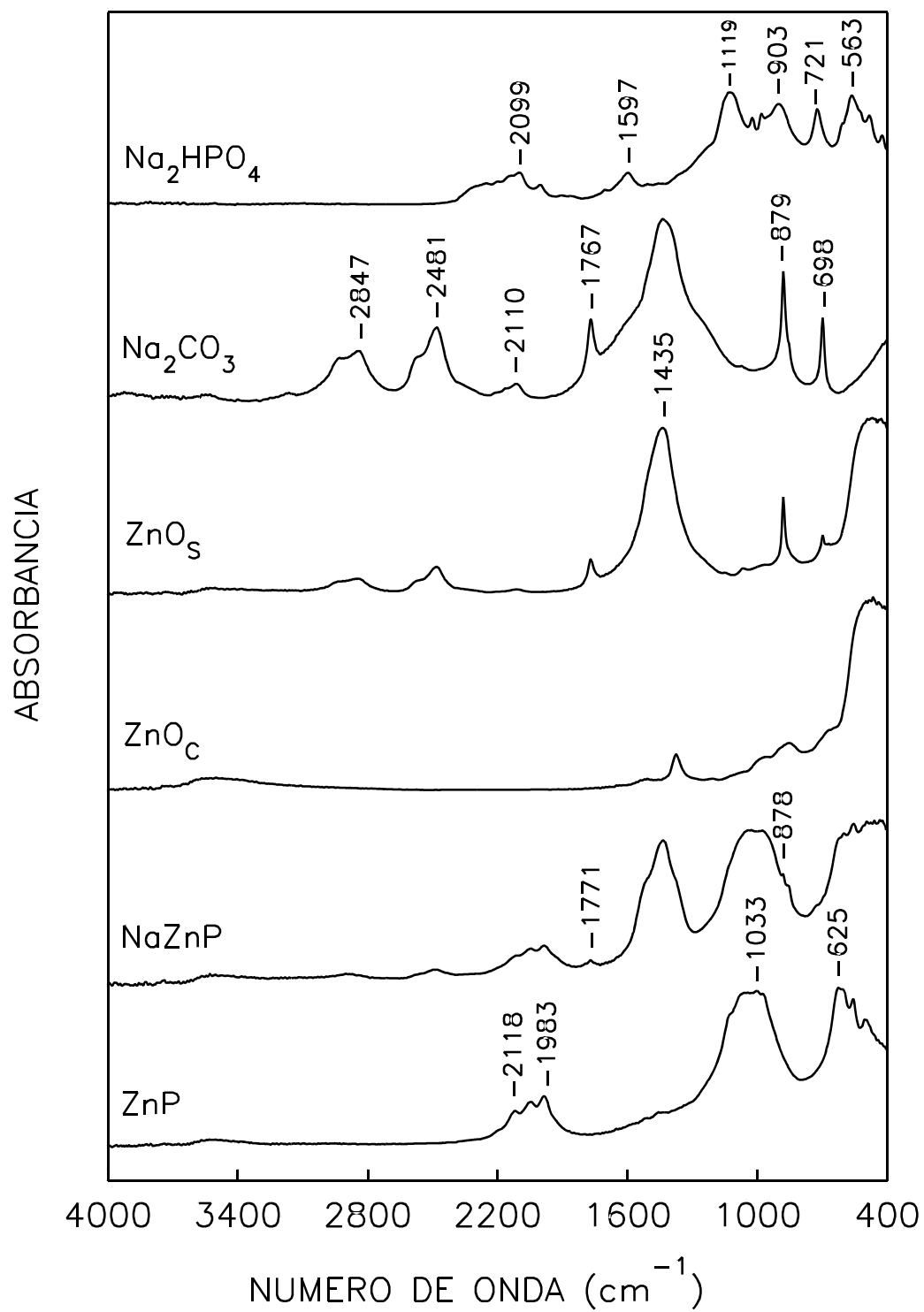


Figura IV.3.1.21

Espectros IR de reflectancia difusa de fosfatos de zinc y óxidos de zinc. También se han incluido Na_2CO_3 y Na_2HPO_4 comerciales. Todos los sólidos han sido calcinados a 773 K.

IV.3.1.4. BIBLIOGRAFIA

1. Miller y Wilkins, *Analyt. Chem.* **24**, 1253 (1952).
2. Szostak, R., "Molecular Sieves. Principles of Synthesis and Identification", p. 316. Van Nostrand Reinhold, New York, 1989.
3. Delgass, W. N., Haller, G. L., Kellerman, R., y Lunsford, J. H., "Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis". Academic Press, New York, 1979.
4. Flanigen, E. M., Khatami, H., y Szymanski, H. A., en "Molecular Sieve Zeolites" (E. M. Flanigen y L. B. Sand, Eds.), Vol. I, p. 201. American Chemical Society, Washington, D. C., 1971.
5. Flanigen, E. M., Khatami, H., Szymanski, H. A., *Advances in Chem. Series* **101**, 201 (1971).
6. Nakamoto, K., "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 4th Ed. John Wiley & Sons, New York, 1986.
7. Bellamy, L. J., "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", 3rd Ed. Chapman and Hall, London, 1975.
8. Kiselev, A. V., y Lygin, V. I., "Infrared Spectra of Surface Compounds". John Wiley & Sons, New York, 1975.
9. Peri, J. B., *Discuss. Faraday Soc.* **52**, 55 (1971).
10. Peri, J. B., *J. Phys. Chem.* **69**, 211 (1965).
11. Hair, M. L., y Hertl, W., *J. Phys. Chem.* **74**, 91 (1970).
12. Moffat, J. B., y Neeleman, J. F., *J. Catal.* **34**, 376 (1974).
13. Bett, J. A. S., Christner, L. G., y Hall, W. K., *J. Catal.* **13**, 332 (1969).
14. Cant, N. W., Bett, J. A. S., Wilson, G. R., y Hall, W. K., *Spectrochim. Acta* **27A**, 425 (1971).
15. Engel, G., y Klee, W. E., *J. Solid State Chem.* **5**, 28 (1972).
16. Gonzalez-Piaz, P. F., y Hidalgo, A., *Spectrochim. Acta* **32A**, 631 (1976).
17. Bergmann, E. D., Littauer, U. Z., y Pinchas, S., *J. Chem. Soc.* 847 (1952).
18. Phillipp, R., Omata, K., Aoki, A., y Fujimoto, K., *J. Catal.* **134**, 422 (1992).
19. Zhang, G., y Hattori, H., en "Acid-Base Catalysis" (K. Tanabe, H. Hattori, T. Yamaguchi y T. Tanaka, Eds.), p. 475. Kodansha, Tokyo, 1989.
20. Little, L. H., "Infrared Spectra of Adsorbed Species", p. 76-77. Academic Press, London, 1966.
21. Lercher, J. A., Colombier, C., y Noller, H., *J. Chem. Soc., Faraday Trans I* **80**, 949 (1984).
22. Pobeguín, T., y Lecomte, J., *Compl. Rend. Acad. Sci. (Paris)* **236**, 1544 (1953).
23. Pobeguín, T., *J. Phys. Radium* **15**, 410 (1954).
24. Coluccia, S., Lavagnino, S., y Marchese, L., *Mater. Chem. Phys.* **18**, 445 (1988).
25. Coluccia, S., Lavagnino, S., y Marchese, L., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **83**, 477

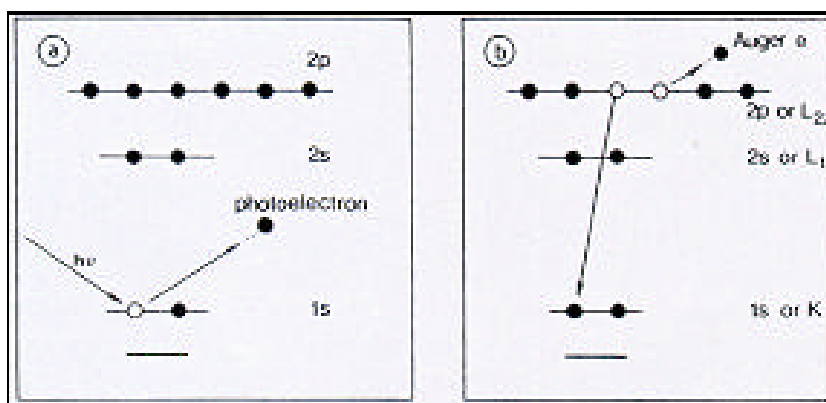
- (1987).
26. Coluccia, S., Marchese, L., Lavagnino, S., y Anpo, M., *Spectrochim. Acta* **43A**, 1573 (1987).
 27. Echterhoff, R., y Knözinger, E., *J. Molec. Struct.* **178**, 343 (1988).
 28. Morrow, B. A., en "Studies in Surface Science and Catalysis" (J. L. G. Fierro, Ed.), Vol. 57A, p. A202. Elsevier, New York, 1990.
 29. Kirklin, P. W., Auzins, P., y Wertz, J. E., *J. Phys. Chem. Solids* **26**, 1067 (1965).
 30. Glass, A. M., y Searle, T. M., *J. Chem. Phys.* **46**, 2092 (1967).
 31. Sibley, W. A., Nelson, C. M., y Chen, Y., *J. Chem. Phys.* **48**, 4582 (1968).
 32. Anderson, P. J., Horlock, R. F., y Oliver, J. F., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **61**, 2754 (1965).
 33. López, T., García-Cruz, I., y Gómez, R., *J. Catal.* **127**, 75 (1991).
 34. López, T., García-Cruz, I., y Gómez, R., *Mater. Chem. Phys.* **36**, 222 (1994).

IV.3.2. ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES (XPS)

IV.3.2.1. INTRODUCCION

Esta técnica fue desarrollada en los años 60 por Siegbahn *et al.* (1). Inicialmente recibió el nombre de técnica ESCA ("Electron Spectroscopy for Chemical Analysis"), denominación de una gran ambigüedad. En la actualidad, debido a que generalmente su fuente de radiación proviene de los rayos X, es denominada técnica XPS ("X-Ray Photoelectron Spectroscopy"), aunque también existe la UVPS, si su fuente de radiación está en la región ultravioleta. Asimismo, a veces, se la nombra IEE ("Induced Electron Emission"). Se trata de una técnica que presenta un gran potencial de aplicación en la Catálisis Heterogénea, debido a que permite "irradiar" la superficie de los sólidos y relacionar las posiciones de las líneas debidas a los fotoelectrones extraídos, con el estado químico de los átomos de los que proceden.

En la XPS (2,3), los electrones son arrancados de los sólidos o gases por medio de rayos X monoenergéticos. Se extraen dos tipos importantes de electrones. El primer tipo proviene de electrones arrancados, directamente, de los niveles de energía electrónica. El segundo tipo resulta de un proceso Auger que sigue a la expulsión de un electrón de una capa interna. La vacante creada es ocupada por un electrón de una capa externa, y la energía liberada se transfiere a otro electrón externo, el cual sale del átomo como un electrón Auger (esta emisión ocurre aproximadamente 10^{-14} segundos después que el proceso fotoeléctrico). La energía cinética de un electrón Auger es independiente de la radiación primaria y depende sólo de los niveles de energía de los estados electrónicos implicados. Ambos procesos están esquematizados en la figura.



La radiación ultravioleta se ha usado para el estudio de gases (4), densidades de estado en sólidos (5), y especies adsorbidas (6). Se ha informado de numerosos estudios de electrones Auger de sólidos (7) y algunos en gases (1,8). A partir de ahora consideraremos principalmente fotoelectrones de niveles internos excitados por rayos X.

De una u otra forma, la técnica XPS resulta hoy imprescindible, tanto para el estudio de catalizadores heterogéneos y materiales convencionales (9-11), como para zeolitas (12,13), metales soportados (14), interacción metal-soporte (15-17) e incluso catálisis por complejos organometálicos y compuestos orgánicos de diferente naturaleza (16,17). La técnica se ha potenciado, por otra parte, con la aparición de la XPS de Imagen (18) y el decapado con Ar^+ que permite profundizar a más de 15 Å, que es el poder de "penetración" normal de la XPS.

El fundamento de la XPS es simple. Los rayos X incidentes en la muestra causan la expulsión de fotoelectrones cuya energía cinética es después medida con alta precisión. El espectro de fotoelectrones es una representación del número de electrones detectados frente a la energía cinética de los electrones. La energía de enlace de los electrones se calcula a partir de la energía de los fotones de rayos X y de la energía cinética de los electrones que salen de la muestra, sin pérdida significativa de energía. Los desplazamientos en la energía de enlace reflejan la química de los átomos objeto de estudio. Puesto que los desplazamientos químicos son del orden de unos pocos eV, los picos de los fotoelectrones pueden, normalmente, ser asignados a sus niveles electrónicos de origen, por comparación con las energías electrónicas de enlace tabuladas. Además, las áreas de los picos primarios de un espectro de fotoelectrones son proporcionales al producto de la sección eficaz fotoeléctrica por átomo y al número de átomos que producen fotoelectrones, que salen de la muestra sin pérdida significativa de energía. Por tanto, mediante calibración, o previo conocimiento de la sección eficaz, las áreas de los picos sirven para realizar análisis químico cuantitativo en muestras gaseosas a baja presión. El análisis cuantitativo de sólidos por este método es más complicado, porque los fotoelectrones salen sin pérdida de energía sólo de las capas próximas a la superficie, y fotoelectrones de diferentes energías pueden penetrar la muestra en diferente extensión. Así, las áreas de los picos sólo dan la composición de la "masa analizada" si la muestra es homogénea.

En resumen, la XPS ofrece las siguientes características:

- a) Sensibilidad a casi todos los elementos;
- b) posibilidad de estudiar muestras en fase gaseosa, sólida y, a veces, líquida;
- c) determinación de efectos químicos relacionados con la distribución electrónica de carga dentro de la muestra;
- d) análisis químico de la composición de la muestra; y
- e) análisis cuantitativo de la superficie.

La XPS se basa en el análisis de la distribución de energía cinética de los electrones emitidos por una muestra bajo irradiación con una fuente blanda de rayos X monoenergéticos (la

fotoexcitación de los niveles internos requiere rayos X de relativamente gran energía, del orden de 1200 eV). Las fuentes usuales de fotones emplean radiación MgK_{α} ($h\nu = 1253.6$ eV) o AlK_{α} ($h\nu = 1486.6$ eV), aunque hay un reciente interés por el uso de la radiación sincrotrón. En ausencia de monocromadores, las anchuras típicas de líneas están en el orden de 0.8 eV pero en presencia de cristales monocromadores estas anchuras se reducen a niveles tan bajos como 0.3 eV.

Los rayos X tienen un limitado poder de penetración en un sólido, del orden de 1-10 μm . Interactúan con los átomos en esta región superficial mediante el efecto fotoeléctrico causando que los electrones sean emitidos. De acuerdo al proceso fotoeléctrico, la energía cinética de un electrón emitido está dada por

$$E_K = h\nu - BE - \phi_s$$

donde $h\nu$ es la energía del fotón incidente, BE es la energía de enlace del electrón, que representa la diferencia de energía entre el estado inicial (neutro) y el estado final (ionizado) del sistema, y ϕ_s es la función de trabajo del espectrómetro.

La intensidad de la señal observada en XPS es función del número de átomos presentes en la muestra. Además de la concentración del elemento que produce la señal, la intensidad en XPS depende del recorrido libre medio inelástico de los electrones y de la eficacia de la absorción de los rayos X por el sólido. Si estos factores son conocidos o si se dispone de buenos estándares, puede realizarse análisis cuantitativo por XPS. La concentración relativa de los elementos es el dato que normalmente se desea y puede obtenerse de las intensidades relativas, si los factores anteriores se tienen en cuenta. Así, existen modelos teóricos que permiten relacionar la intensidad de los fotoelectrones con la concentración de los átomos en la región superficial (19-21).

El espectro de fotoelectrones consiste en picos discretos sobrepuestos en un fondo, debido éste a los electrones dispersados inelásticamente. A menudo, cada pico está acompañado por otros picos menos intensos. Efectos tales como el acoplamiento spin-órbita y numerosos procesos electrónicos dan lugar a características espectrales adicionales. Líneas extra, colocadas hacia el lado de mayor energía del pico principal, llamadas satélites o procesos "shake-up", se observan, generalmente, en el espectro de fotoelectrones.

Las energías de enlace (BE) se calibran con respecto al nivel de Fermi (para sólidos) o al nivel de vacío (para gases) del espectrómetro, normalmente por referencia a un pico de BE conocida exactamente. Las energías de enlace para C 1s a 284.6 eV y para Au 4f_{7/2} a 83.8 eV son, frecuentemente, usadas como estándares de calibración. Este último procedimiento se usa, particularmente, para muestras poco conductoras en las que es necesaria la compensación de desplazamientos en la medida de la energía cinética debido a efectos de carga superficiales.

Como el recorrido libre medio de los electrones depende mucho de su energía, fotoelectrones de diferentes energías pueden emerger de diferentes profundidades por debajo de la superficie. Sin embargo, electrones con energías cinéticas en el intervalo 10-1000 eV por encima del nivel de Fermi, son fuertemente dispersados y por tanto aquéllos que emergen sin sufrir ninguna

pérdida de energía deberían ser originados muy cerca de la superficie, nunca más allá de, aproximadamente, 20 capas atómicas.

En cuanto a la instrumentación requerida, los elementos básicos necesarios para llevar a cabo un experimento XPS son:

- 1.- Fuente de radiación de rayos X monocromática.
- 2.- Cámara de muestra.
- 3.- Analizador de la energía de los electrones.
- 4.- Detector de electrones.
- 5.- Sistema de vacío.
- 6.- Sistemas de control.
- 7.- Sistema informático.
- 8.- Otros accesorios.

Veamos, brevemente, en qué consiste cada uno de ellos:

- 1.- Fuentes de fotones. Deben tener una alta intensidad y un pequeño intervalo de energías. Consisten en un cátodo de filamento incandescente desde el cual los electrones son acelerados hacia un ánodo sólido adecuado (enfriado con agua), como Mg, Al, Cr o Cu, por un potencial del orden de 5-20 kV. Las vacantes en los niveles internos creadas en los átomos del ánodo por el bombardeo electrónico son ocupadas por electrones de niveles superiores, con la emisión simultánea de rayos X. Esta radiación no puede focalizarse, fácilmente, en un área pequeña, por lo que la resolución lateral es pobre. Los rayos X pasan a través de una ventana, normalmente de Al o Be, a la muestra. La finalidad de esta ventana es prevenir que los electrones procedentes de la fuente de rayos X lleguen al analizador, evitando además que gases o metales evaporados entren en la fuente de rayos X.

Puede aumentarse la calidad de la fuente de radiación por monocromatización de las líneas características de emisión.

- 2.- Muestras. Puede realizarse sobre gases, líquidos o sólidos.
- 3.- Analizador de energías. La distribución de energía de los fotoelectrones se determina experimentalmente por su desviación (deflexión) en campos electrostáticos o magnéticos. Hay dos modos de operación diferentes de estos analizadores, por deflexión y por reflexión. En el primero, los electrones viajan a lo largo de líneas equipotenciales, mientras que en los segundos (de tipo espejo), pasan a través de estas líneas. En los modernos espectrómetros suele emplearse el analizador de electrones hemiesférico concéntrico. Los electrones se focalizan hacia la apertura de entrada del analizador por medio de lentes, donde son dispersados debido a la diferencia de potencial aplicada entre las dos semiesferas. Así, sólo los electrones de una determinada energía cinética llegan al detector en cada momento.

- 4.- Sistema de detección. Normalmente, el sistema de detección suele ser un channeltron. Este dispositivo, que amplifica la señal de origen, consiste en un tubo abierto en forma de cono, de una alta resistividad, construido con semiconductores con un gran coeficiente de emisión secundaria. Se aplica un alto potencial a lo largo del tubo, de tal forma que cada electrón incidente produce numerosos electrones secundarios, los cuales golpean las paredes del tubo y producen más electrones secundarios.
- 5.- Sistema de vacío. La XPS se lleva a cabo en ultra alto vacío para asegurarse de que la superficie de las muestras está limpia y libre de contaminación y para que la emisión de fotoelectrones pueda ser suficientemente alta y pueda ser detectada. La presión usual de trabajo es 10^{-8} Pa. Los aparatos están contruidos de acero inoxidable. Estos vacíos se alcanzan con sistemas combinados de difusoras de aceite y bombas auxiliares.
- 6.- Un potente sistema informático, en el que resulta imprescindible un programa de deconvolución de curvas.
- 7.- Otros accesorios. En la actualidad prácticamente todos los sistemas de "ESCA" están dotados de un sistema de calefacción en sus partes principales que, acoplado al vacío, permite su limpieza periódica.

Por otra parte, resulta muy conveniente disponer de cámaras de preparación de muestras "in situ" (una o más) que permiten el tratamiento de las muestras antes de su introducción en el sistema XPS (o ESCA, en general).

IV.3.2.2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Los experimentos de XPS se han llevado a cabo en un espectrómetro Leybold-Heraeus LHS-10 utilizando una energía de paso constante de 50 eV, y la radiación MgK_{α} para la excitación ($h\nu=1253.6$ eV). Las medidas se han realizado a una presión final de 10^{-9} torr.

IV.3.2.3. RESULTADOS

IV.3.2.3.1. ORTOFOSFATOS DE MAGNESIO

En la tabla IV.3.2.1 se dan los datos encontrados mediante el análisis por XPS y EDAX para el ortofosfato de magnesio comercial, MgP_C . Como puede apreciarse tan sólo se encuentran en este sólido los elementos que cabía esperar. En la tabla IV.3.2.9 se dan las relaciones atómicas calculadas a partir de los datos de XPS. Las relaciones teóricas para un sólido $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ serían: $\text{P/Mg} = 0.66$, $\text{O/P} = 4.0$ y $\text{O/Mg} = 2.66$. En este sólido la coincidencia de la relación P/Mg con la teórica, es total. Sin embargo, en las otras relaciones, O/P y O/Mg se aprecia que existe un ligero exceso de oxígeno en superficie. Teniendo en cuenta el carácter superficial del análisis mediante XPS, cabe explicar este exceso por el mayor grado de hidroxilación de los átomos superficiales.

Tabla IV.3.2.1. Composición (% at.) de los elementos presentes en el sólido MgP_C , calcinado a 773 K, mediante XPS y EDAX.

| Elemento | XPS* | EDAX |
|----------|----------------------|------|
| Mg | 20.9 (1s, 1305.5 eV) | 22.3 |
| P | 13.9 (2p, 133.5 eV) | 13.6 |
| O | 64.9 (1s, 531.6 eV) | 64.1 |

*, energías de enlace entre paréntesis.

En la tabla IV.3.2.1 se muestran también los valores obtenidos mediante EDAX. Como podemos comprobar, en este caso se obtienen buenas concordancias entre la composición obtenida por ambas técnicas. Esto indica la utilidad de la técnica EDAX para obtener datos cuantitativos de composición, en estos sólidos.

La composición y relaciones atómicas para el sólido $\text{MgP}(\text{N},\text{Na})$ se dan en las tablas IV.3.2.2 y IV.3.2.9. En el mismo se encuentra presente, además de los elementos que cabía esperar, Mg, P y O, un elevado porcentaje de Na. También se ha detectado la presencia de N, aunque en cantidades incuantificables. Este importante contenido en Na corrobora la existencia de ortofosfatos de magnesio y sodio, ya identificados por difracción de rayos X, puesto que no existe otro contraíón que compense la carga del Na. Las relaciones teóricas para un ortofosfato mixto del tipo NaMgPO_4 son: $\text{P/Mg} = 1.00$, $\text{O/P} = 4.00$ y $\text{O/Mg} = 4.00$. Por otro lado, presenta una baja relación P/Mg y una elevada relación O/P . Esta relación $\text{O/P} = 5.11$ se explica por la existencia de MgO (cualquier ortofosfato tiene una relación $\text{O/P} = 4$), como se comprobó por rayos X. Este hecho produce una disminución de las otras relaciones. Al igual que en el caso anterior, el análisis EDAX presenta buena concordancia con el de XPS.

Tabla IV.3.2.2. Composición (% at.) de los elementos presentes en el sólido MgP(N,Na), calcinado a 773 K, mediante XPS y EDAX.

| Elemento | XPS* | EDAX |
|----------|----------------------|------|
| Mg | 22.5 (1s, 1304.8 eV) | 20.9 |
| P | 11.3 (2p, 133.0 eV) | 11.1 |
| O | 57.6 (1s, 531.2 eV) | 58.9 |
| Na | 8.6 (1s, 1072.0 eV) | 9.08 |

*, energías de enlace entre paréntesis.

En la tabla IV.3.2.3 se da la composición para el sólido MgP(Cl,Na) calcinado a 773 K. Además de Mg, P y O, se encuentran Na y Cl. La proporción de Na es superior a la de Cl, observándose esto mismo en otros materiales. Las diferentes relaciones atómicas se dan en la tabla IV.3.2.9. Este sólido presenta todas las relaciones calculadas bastante elevadas. Teniendo en cuenta su composición, esto sólo puede explicarse suponiendo que, además de $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ y NaCl, el exceso de Na se encuentra formando ortofosfatos mixtos de sodio y magnesio.

Tabla IV.3.2.3. Composición (% at.) de los elementos presentes en el sólido MgP(Cl,Na), calcinado a 773 K, mediante XPS y EDAX.

| Elemento | XPS* | EDAX |
|----------|----------------------|------|
| Mg | 18.2 (1s, 1305.0 eV) | 16.0 |
| P | 13.7 (2p, 133.6 eV) | 8.2 |
| O | 61.0 (1s, 531.6 eV) | 55.8 |
| Na | 4.5 (1s, 1072.5 eV) | 11.8 |
| Cl | 2.3 (2p, 199.2 eV) | 8.3 |

*, energías de enlace entre paréntesis.

En la tabla IV.3.2.4 se dan los valores de composición porcentual para el sólido anterior, MgP(Cl,Na), calcinado a 1073 K. Se aprecia un aumento del contenido en Na y Cl, respecto al sólido calcinado a menor temperatura. Éste presenta unas relaciones atómicas (tabla IV.3.2.9) muy próximas a las encontradas en el sólido MgP(N,Na). Recordemos que en el sólido calcinado a 1073 K, se encontraban difracciones de rayos X correspondientes a ortofosfatos mixtos de sodio y magnesio y de óxido de magnesio.

Tabla IV.3.2.4. Composición (% at.) de los elementos presentes en el sólido $\text{MgP}(\text{Cl},\text{Na})$, calcinado a 1073 K, mediante XPS y EDAX.

| Elemento | XPS* | EDAX |
|----------|----------------------|---------------------------------------|
| Mg | 21.4 (1s, 1305.1 eV) | 18.7 [†] /15.3 ^{††} |
| P | 10.0 (2p, 133.5 eV) | 12.0/9.8 |
| O | 52.1 (1s, 531.6 eV) | 61.7/56.2 |
| Na | 9.2 (1s, 1073.1 eV) | 5.3/10.3 |
| Cl | 7.3 (2p, 199.5 eV) | 2.3/8.4 |

*, energías de enlace entre paréntesis; [†], a partir de partículas de aspecto más laminar; ^{††}, a partir de partículas de aspecto menos laminar (ver sección IV.2.3 de esta Memoria).

En la tabla IV.3.2.5 se dan los valores de composición para el sólido $\text{NaMgP}(\text{Cl},\text{Na},\Delta\text{C})$ y en la IV.3.2.9 las relaciones atómicas. Este sólido presenta un alto contenido en C (la mayor parte de tipo carbonato, aunque también como carbono grafitico) y en Na (que excede en mucho la cantidad de Cl presente), lo que indica un elevado porcentaje de Na_2CO_3 en superficie. También puede atribuirse parte de ese C a la formación de carbonatos de magnesio, cuya presencia se ha demostrado por rayos X, DRIFT y experimentos de ATG y ATG-EM. Debido a la presencia de estas especies, junto con MgO, que aportan Mg, la relación P/Mg es bastante baja.

Tabla IV.3.2.5. Composición (% at.) de los elementos presentes en el sólido $\text{NaMgP}(\text{Cl}, \text{Na}, \Delta\text{C})$, calcinado a 773 K, mediante XPS y EDAX.

| Elemento | XPS* | EDAX |
|----------|----------------------|------|
| Mg | 14.1 (1s, 1304.7 eV) | 12.6 |
| P | 7.4 (2p, 133.2 eV) | 2.7 |
| O | 58.1 (1s, 531.4 eV) | 55.8 |
| Na | 8.6 (1s, 1072.1 eV) | 19.9 |
| Cl | 2.3 (2p, 199.2 eV) | 9.1 |
| C | 9.2 (1s, 290.4 eV) | - |

Cuando el sólido anterior se calcina a 773 K, se lava con agua destilada (ver sección III.3 de esta Memoria) y vuelve a calcinarse, se obtiene el $\text{NaMgP}(\text{Cl}, \text{Na}, \Delta\text{C}, 773, \text{I})$. La composición de éste se da en la tabla IV.3.2.6, y en la IV.3.2.9, las relaciones atómicas. Como se deduce de los datos de composición, el Cl, prácticamente, ha desaparecido del sólido, lo mismo que el carbono, quedando una pequeña cantidad de Na. Esta composición está de acuerdo con la estructura establecida para este sólido, consistente en $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ y MgO , fundamentalmente. El tratamiento de lavado produce una eliminación de las especies solubles que se encuentran en el sólido, y la hidrólisis de NaMgPO_4 a $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$, produciéndose importantes cambios en la composición del mismo y en sus características morfológicas, como ya se ha visto anteriormente. La presencia de óxido disminuye la relación P/Mg y aumenta la O/P, respecto a la teórica. La relación O/Mg disminuye respecto a la encontrada en el sólido comercial. Por otro lado, la relación P/Mg permanece inalterable tras el lavado del sólido $\text{NaMgP}(\text{Cl}, \text{Na}, \Delta\text{C})$, lo que indica que el lavado no produce la eliminación de especies que contengan magnesio.

Tabla IV.3.2.6. Composición (% at.) de los elementos presentes en el sólido NaMgP(Cl,Na,ΔC), calcinado a 773 K, lavado con agua y, de nuevo, calcinado a 773 K.

| Elemento | XPS* | EDAX |
|----------|----------------------|------|
| Mg | 22.8 (1s, 1304.8 eV) | 21.2 |
| P | 11.8 (2p, 133.3 eV) | 8.9 |
| O | 63.0 (1s, 531.3 eV) | 66.1 |
| Na | 2.3 (1s, 1072.1 eV) | 2.6 |
| Cl | - | 1.2 |

*, energías de enlace entre paréntesis.

IV.3.2.3.2. OXIDOS DE MAGNESIO

En la tabla IV.3.2.7 aparecen los datos de composición encontrados para el óxido comercial MgO_c , calcinado a 773 K. Los resultados muestran una relación $\text{O/Mg}=1.91$, que indica que la superficie presenta una composición, fundamentalmente, de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ brucita.

Tabla IV.3.2.7. Composición (% at.) de los elementos presentes en el óxido de magnesio comercial MgO_c , calcinado a 773 K, mediante XPS y EDAX.

| Elemento | XPS* | EDAX |
|----------|----------------------|------|
| Mg | 34.3 (1s, 1304.7 eV) | 33.2 |
| O | 65.7 (1s, 531.4 eV) | 66.8 |

*, energías de enlace entre paréntesis.

El óxido sintetizado, MgO_s , presenta una composición más compleja, como se refleja en la tabla IV.3.2.8. Este sólido se sintetizó siguiendo la misma ruta que para el sólido $\text{NaMgP}(\text{Cl}, \text{Na}, \Delta\text{C})$ pero sin añadir fosfato bisódico. Así, presenta un porcentaje importante de Na, Cl y C, además de Mg y O. Estos resultados son consistentes con la estructura propuesta para el mismo. El análisis de rayos X reveló la existencia de MgO periclase y NaCl . Además, se han observado pérdidas de peso, por encima de 673 K, asignadas a la descomposición de hidroxicarbonatos de magnesio. Por tanto, cabe pensar en la presencia de restos de carbonatos de magnesio, junto a carbonato sódico. La relación $\text{O/Mg}=2.17$ para este sólido es muy elevada, debido a la presencia de estos carbonatos en superficie.

Tabla IV.3.2.8. Composición (% at.) de los elementos presentes en el óxido MgO_s , calcinado a 773 K, mediante XPS y EDAX.

| Elemento | XPS* | EDAX |
|----------|----------------------|------|
| Mg | 26.1 (1s, 1304.7 eV) | 34.6 |
| O | 56.6 (1s, 531.6 eV) | 59.2 |
| Na | 5.2 (1s, 1072.2 eV) | 4.3 |
| Cl | 2.3 (2p, 199.2 eV) | 1.9 |
| C | 9.6 (1s, 290.4 eV) | - |

*, energías de enlace entre paréntesis.

Tabla IV.3.2.9. Relaciones atómicas obtenidas a partir de los datos de XPS para los ortofosfatos de magnesio analizados.

| Sólido | P/Mg | O/P | O/Mg |
|---------------------------|------|------|------|
| MgP _C -773 | 0.66 | 4.67 | 3.10 |
| MgP(N,Na)-773 | 0.50 | 5.11 | 2.55 |
| MgP(Cl,Na)-773 | 0.75 | 4.44 | 3.35 |
| MgP(Cl,Na)-1073 | 0.47 | 5.21 | 2.43 |
| NaMgP(Cl,Na,ΔC)-773 | 0.52 | 7.85 | 4.12 |
| NaMgP(Cl,Na,ΔC,773,l)-773 | 0.52 | 5.34 | 2.76 |

IV.3.2.4. BIBLIOGRAFIA

1. Siegbahn, K., Nordling, C., Fahlman, A., Nordberg, R., Hamrin, K., Hedman, J., Johansson, G., Bergmark, T., Karlsson, S.-E., Lindgren, I., y Lindberg, B., "ESCA-Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy: Nov. Act. Reg. Sci. Upsaliensis (IV)". Almqvist and Wiksells, Uppsala (1967).
2. Delgass, W. N., Hughes, T. R., y Fadley, C. S., *Catal. Rev.* **4**, 179 (1971).
3. Fierro, J. L. G., en "Spectroscopic Characterization of Heterogeneous Catalysts" (J. L. G. Fierro, Ed.), Vol. 57, p. A47. Elsevier, Amsterdam, 1990.
4. Turner, D. W., en "Physical Methods in Advanced Inorganic Chemistry" (M. A. O. Hill y P. Day, Eds.), Cap. 3. Wiley Interscience, New York, 1968.
5. Berglund, C. N., y Spicer, W. E., *Phys. Rev.* **136**, A1030, A1044 (1964).
6. Bordass, W. T., y Linnett, J. W., *Nature* **222**, 660 (1969).
7. Harris, L. A., *J. Appl. Phys.* **39**, 1419 (1968).
8. Stalherm, D., Cleff, B., Hillig, H., y Mehlhorn, *Verhandl. DPC (VI)* **4**, 350 (1969).
9. Narayanan, S., y Viswanathan, B., *J. Scient. Ind. Res.* **48**, 229 (1989).
10. Praliand, H., Martin, G. A., Fenyvesi, J., Somogyi, I., Varsány, G., y Mink, C., *Surf. Interf. Anal.* **19**, 556 (1992).
11. Painter, R. W., en "Surface Characterization of Biomaterials" (B. D. Ratner, Ed.), p. 37-52. Elsevier, Amsterdam, 1988.
12. Winiecki, A. M., Suib, S. L., y Occelli, M. L., *Langmuir* **4**, 512 (1988).
13. Kulkarni, S. J., y Badrinarayanan, S., *Indian J. Chem.*, **29A**, 201 (1990).
14. Noak, K., Zbinden, H., y Schlögl, R., *Catal. Lett.* **4**, 145 (1990).
15. Sheng, T., Guoxing, X., y Hongli, W., *J. Catal.* **111**, 136 (1988).
16. Lichtenberger, D. L., y Kellog, G. E., *Acc. Chem. Res.* **20**, 379 (1982).
17. Munuera, G., y García Elipe, "Aplicaciones Prácticas de la Espectroscopía XPS". Publicación de la Universidad de Sevilla, 1990.
18. Seah, M. P., y Smith, G. C., *Surf. Interf. Anal.* **11**, 69 (1988).
19. Defossé, C., en "Characterization of Heterogeneous Catalysts" (F. Delannay, Ed.). Marcel Dekker, New York, 1984.
20. Kerkhof, F. P. J. M., y Moulijn, J. A., *J. Phys. Chem.* **83**, 1612 (1979).
21. Kaliaguine, S., Adnot, A., y Lemay, G., *J. Appl. Chem.* **91**, 2886 (1987).

IV.3.3. CARACTERIZACION QUIMICO-TEXTURAL

IV.3.3.1. PROPIEDADES TEXTURALES

IV.3.3.1.1. INTRODUCCION

En la caracterización de nuevos sólidos empleados en Catálisis es esencial el conocimiento de su estructura porosa. Por un lado, la anchura de los poros determina la velocidad con que los reactivos son transportados hacia los centros activos de la superficie y, por otro, los procesos de adsorción y desorción tienen lugar en las paredes de los poros.

Es usual caracterizar la estructura porosa de los sólidos, con independencia de su composición química, por los siguientes parámetros (1):

- 1.- Superficie específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$): extensión geométrica de la superficie de las paredes de los poros por gramo de sólido adsorbente.
- 2.- Volumen acumulado de poro, V_p (ml de líquido adsorbido por gramo): volumen total de poros por gramo de adsorbente.
- 3.- Diámetro medio de poro, \bar{d}_p (Å).
- 4.- Distribución del tamaño de poros: función de distribución $dV_p/d\bar{d}_p = f(\bar{d}_p)$.

Los valores para estos parámetros se obtienen, principalmente, de las medidas de adsorción y desorción de gases. Los adsorbatos empleados son, principalmente, nitrógeno, así como argón y otros gases inertes e hidrocarburos. El resultado es una isoterma de adsorción-desorción, la cual muestra la cantidad de gas adsorbido (moles por gramo de sólido adsorbente) como una función de la presión relativa p/p_o en el intervalo $0 < p/p_o < 1$ (p = presión de vapor de equilibrio del adsorbato, p_o = presión de vapor de saturación del adsorbato líquido puro), a una temperatura dada. Las isotermas se agrupan, generalmente, en 5 tipos, la clasificación BDDT (2), que se representan en la figura IV.3.3.1.1. En la adsorción de gases sobre sólidos porosos es decisivo el valor del diámetro medio de poro \bar{d}_p y su relación con el tamaño de la molécula de adsorbato.

Los diámetros de las moléculas de gas utilizadas están en el intervalo entre 3-7 Å. Si se considera la relación entre el diámetro de poro y el diámetro molecular pueden distinguirse dos casos extremos.

En el primer caso, el diámetro medio de poro es varios órdenes de magnitud mayor que el diámetro de la molécula de adsorbato (macroporos). Debido al gran diámetro de poro, la superficie de la pared del poro puede considerarse, en primera aproximación, como una superficie plana. Tendríamos poros muy grandes ($\bar{d}_p > 2000 \text{ Å}$) y una superficie específica pequeña ($s < 2 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$). El adsorbato puede difundirse rápidamente en los poros con lo que el equilibrio de adsorción se restablece muy rápido. A presiones muy bajas, la adsorción se produce primero en los centros superficiales más activos. Al incrementarse la presión, los centros superficiales menos activos también se ocupan y se produce una adsorción en multicapa. Así se obtiene la isoterma de tipo

II de la clasificación BDDT, que corresponde a sólidos no porosos.

En el segundo caso, el diámetro medio de poro es del mismo orden de magnitud que el diámetro de la molécula de adsorbato (microporos). La energía de activación que se requiere para la adsorción en microporos es mucho mayor que en el caso anterior. En un poro estrecho, la molécula de gas interactúa, simultáneamente, con varios átomos de la superficie de paredes de poro opuestas. En este caso tenemos una adsorción espacial en lugar de superficial. Al ir incrementándose la presión, esta cavidad se va rellenando de adsorbato. Una vez que ésta se satura, la cantidad de gas adsorbido permanece constante al seguir incrementando la presión. Así, se obtiene una isoterma del tipo I de la clasificación BDDT o de Langmuir.

Por otro lado, los sólidos adsorbentes con poros intermedios (mesoporos) se caracterizan por un ciclo de histéresis entre la rama de adsorción y desorción de la isoterma. Esto puede explicarse por el fenómeno de la condensación capilar.

En adsorción, al comienzo del ciclo de histéresis, se asume que el gas condensa en los poros para formar un líquido en la multicapa ya existente. Al final del ciclo de histéresis y en la parte horizontal posterior de la isoterma, todos los poros intermedios se llenan con líquido condensado capilarmente. En la desorción, los poros se vacían a partir de la multicapa, cuyo espesor depende del valor de p/p_0 .

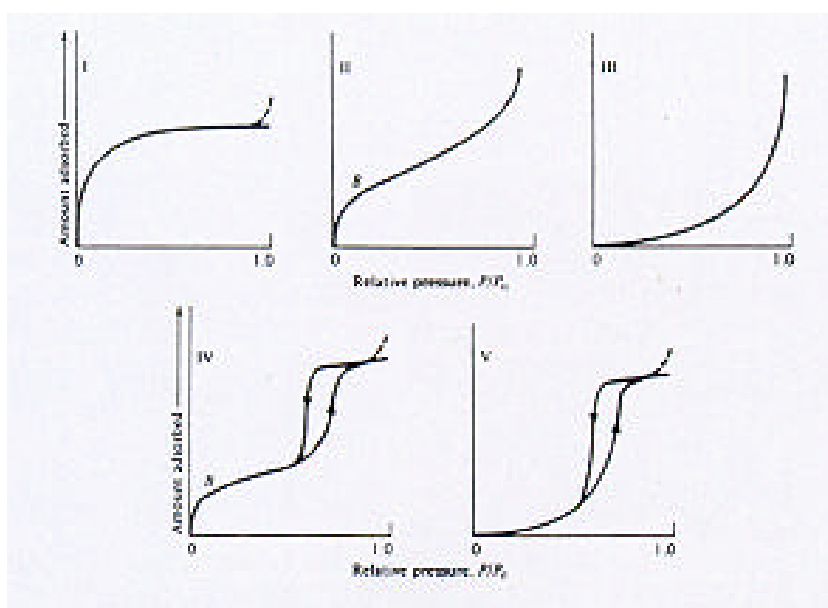


Figura IV.3.3.1.1
Clasificación BDDT de las isothermas (2).

La histéresis entre la rama de adsorción y desorción de la isoterma se explica por la diferencia en el mecanismo de llenado y vaciado de los poros en función de su forma (3). No se observa histéresis para los adsorbentes microporosos. En el caso de sólidos macroporosos, la condensación capilar ocurre sólo a valores de p/p_0 cercanos a la unidad. El equilibrio se establece

muy lentamente en este rango. Por ello, la condensación capilar en macroporos sólo puede determinarse, si acaso, con un elevado error.

Esta última isoterma se correspondería con los tipos IV o V (menos frecuente) de la clasificación BDDT, y difiere en los valores de p/p_0 a que tiene lugar la condensación capilar.

El tipo III de isotermas se corresponde, al igual que la II, a una adsorción en multicapa. Se diferencian en que en la de tipo II o en forma de "S", las fuerzas atractivas entre el adsorbente y el adsorbato son mayores que las fuerzas entre las moléculas de gas adsorbido, mientras que en la de tipo III las fuerzas entre las moléculas adsorbidas y el sólido son pequeñas, menores a las fuerzas entre moléculas de gas.

Esta clasificación que divide a los adsorbentes en microporosos, mesoporosos o intermedios y macroporosos fue propuesta por Dubinin (4).

SUPERFICIE ESPECIFICA

Definimos la superficie específica como la extensión geométrica de la superficie de las paredes de los poros, por gramo de sólido adsorbente.

Los métodos principales empleados para medir la superficie específica de un sólido se basan en las técnicas de adsorción de gases. Básicamente, implican la determinación de la cantidad de gas necesaria para formar una monocapa en la superficie a medir. El número de moléculas requeridas para ello puede ser evaluado, y puesto que el área ocupada por cada molécula es conocida (o puede ser estimada), puede calcularse la superficie del material.

La mayor parte de las medidas de adsorción para determinar la superficie específica se realizan a bajas temperaturas, para que la cantidad de gas adsorbido químicamente sea mínimo y, por el contrario, la mayoría del gas esté adsorbido físicamente.

Existen diversas teorías que permiten interpretar los datos experimentales obtenidos.

El tratamiento de Langmuir (5) es uno de los más importantes en el campo de la adsorción. Considera que ésta es un proceso químico y que las moléculas sólo se adsorben en monocapa. Es la base de la mayoría de las ecuaciones posteriores, más generalizadas. Desarrollada a partir de consideraciones teóricas, de acuerdo a sus ideas, las colisiones de las moléculas de un gas con un sólido son casi siempre inelásticas. Relacionando la velocidad con que las moléculas chocan con la superficie y la velocidad con que la abandonan o se evaporan, Langmuir llegó a la ecuación:

$$p/V = 1/V_m b + p/V_m$$

donde V es el volumen de gas adsorbido a la presión p , V_m el volumen adsorbido cuando toda la superficie está cubierta por una monocapa, y b una constante.

A temperaturas relativamente bajas y a presiones próximas a la de saturación, el ajuste de los datos experimentales con la teoría de Langmuir es generalmente pobre, debido a que es posible la formación de multicapas.

Los otros tipos de isotermas de adsorción se refieren, generalmente, a adsorción en

multicapa. Brunauer, Emmett y Teller (6) intentaron desarrollar una teoría unificada de la adsorción física, conocida como isoterma BET. Se basa en que las fuerzas activas en la condensación de vapores también son responsables de la energía de enlace en la adsorción en multicapa. Relacionando la velocidad de condensación de las moléculas de un gas sobre una capa adsorbida y la velocidad de evaporación desde esa capa y sumando para un infinito número de capas (esencialmente es una generalización del tratamiento de Langmuir de adsorción en monocapa), llegaron a la expresión:

$$p/V(p_s-p) = 1/V_m C + ((C-1)/V_m C) p/p_s$$

donde C es una constante, p_s es la presión de saturación del gas, y los otros términos se han definido anteriormente.

Los valores V_m y C pueden obtenerse representando $(p/V) (p_s-p)$ vs. p/p_s , que debe ser una línea recta.

La teoría también muestra que : $C = \exp [(E_1-E_L)/RT]$

donde E_1 es el calor de adsorción de la primera capa, E_L el calor de licuefacción del gas adsorbente, R la constante de los gases, y T la temperatura absoluta.

Aunque la aplicabilidad de la teoría BET en la región de adsorción más alta ha sido seriamente cuestionada, el método BET, usando nitrógeno como adsorbato a la temperatura del nitrógeno líquido se ha demostrado que es muy adecuado para la determinación del área superficial total de materiales en polvo. Una crítica a este método es que, generalmente, no describe los resultados experimentales por debajo de una presión relativa de 0.05 o por encima de 0.35. Posteriormente, se han propuesto muchas modificaciones para incrementar este intervalo de aplicabilidad.

Una vez determinado V_m , y teniendo en cuenta la definición de superficie específica, se calcula ésta mediante la expresión:

$$S_{BET} = 4.38 V_m / \text{masa(g)}$$

que Brunauer, Emmett y Teller dedujeron cuando se utiliza nitrógeno como adsorbato, tomando un área de 0.162 nm^2 para dicha molécula.

La aplicabilidad de la ecuación BET se ve restringida al caso de materiales porosos y finamente divididos. En el caso de sólidos no porosos o microporosos los valores de área superficial obtenidos no pueden considerarse verdaderos. En estos casos, se ha propuesto un método basado en el empleo de las isothermas de adsorción estándar, obtenidas con sólidos de referencia no porosos. Este procedimiento permite calcular, en los casos favorables, el área superficial total, S_t (para los sólidos mesoporosos, macroporosos y no porosos) y la superficie externa, S_{ext} , y microporosa, $S_{\mu p}$, para sólidos microporosos. El método t propuesto por Lippens y de Boer (7,8), se basa en la comparación de las isothermas de adsorción de nitrógeno obtenida para un sólido poroso y una isoterma estándar, en forma reducida, correspondiente a un sólido de referencia no poroso. Representando el volumen de nitrógeno adsorbido V, a una presión relativa p/p_o , en función del parámetro t (dado por la curva t) se obtiene una valiosa información acerca

de la estructura porosa del adsorbente. Además, la representación V vs. t , a bajas presiones relativas, es una línea recta, de cuya pendiente se obtiene el área superficial, S_t ,

$$t = (V/V_m)\delta = f(p/p_o)$$

siendo

$$S_t = 15.47 V/t \text{ (para } N_2\text{),}$$

t el grosor estadístico de la capa de adsorción y δ el grosor de una monocapa (\AA).

VOLUMEN DE POROS

El volumen de poros puede determinarse, entre otros procedimientos, por permeametría de mercurio y helio (10) o a través del análisis de las isothermas de adsorción de gases.

Para calcular el volumen de poros de un adsorbente, sólo es necesario determinar el volumen de gas adsorbido a la presión de saturación. En este punto, a menos que los poros sean bastante grandes el volumen de los poros está lleno con gas adsorbido. Si la cantidad de gas adsorbido en la superficie externa es pequeña comparada con la cantidad total adsorbida, que es lo más frecuente, el volumen de poros es, esencialmente, igual al volumen de gas en la fase adsorbida.

Si el volumen de gas adsorbido por gramo de adsorbente a la presión de saturación es V_s , el volumen de la fase adsorbida en el volumen de poros, V_p , por gramo de adsorbente es

$$V_p = V_s M / M_v \rho_a$$

donde M es el peso molecular, M_v el volumen molar, y ρ_a la densidad de la fase adsorbida (esta última aproximadamente igual a la de adsorbato líquido a la misma temperatura, 0.808 g mL^{-1} , para el nitrógeno).

Por otro lado, si existen microporos, es importante conocer su volumen. Aunque puede determinarse por el método t , también ha sido muy empleado el método de Dubinin-Raduschkewitsch (4,11-13). Sobre la base de la teoría del potencial de Polanyi, Dubinin *et al.* desarrollaron una teoría de adsorción de gases en microporos. El resultado es una ecuación que representa el curso de la isoterma de adsorción en el intervalo $1 \cdot 10^{-5} < p/p_o < 0.2$:

$$\log X_a = \log (W_o/V) - B^* T^2 (\log p/p_o)^2$$

donde X_a es la cantidad de gas adsorbido (mol g^{-1}), W_o es el volumen de poros (ml g^{-1}), V es el volumen molar del adsorbato líquido (ml mol^{-1}) y B^* una constante. Una representación de $\log X_a$ frente a $(\log p/p_o)^2$ da una línea recta de cuya ordenada en el origen se obtiene W_o/V . Por debajo del punto de ebullición del adsorbato, V es igual al volumen molar del líquido, en primera aproximación. Para mayores temperaturas, Dubinin *et al.* describieron un método para el cálculo del volumen molar (4). Así, puede calcularse W_o , que corresponde al volumen de microporos del adsorbente.

FORMA Y DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS

La distribución del tamaño de poros puede determinarse, experimentalmente, de las medidas de adsorción de gases y de las de penetración de mercurio (11).

Para adsorbentes con poros intermedios, la distribución del tamaño de poros se calcula a partir de la isoterma en la región de histéresis con la ayuda de la ecuación de Kelvin (3,11) basada en fenómenos de condensación capilar:

$$\log p/p_0 = - 2 \sigma V \cos \theta / r R T$$

donde σ es la tensión superficial del adsorbato, V es el volumen molar del adsorbato líquido, θ es el ángulo de contacto entre el líquido y las paredes del poro, r es el radio de curvatura del menisco cóncavo formado por el líquido condensado en los poros, R es la constante de los gases y T la temperatura absoluta.

En el caso de poros cilíndricos y ángulo de contacto cero, r puede ser considerado igual al radio de poro. Si se supone que, en algún punto de la isoterma de desorción, todos los poros de radio menor a r se llenan con vapores condensados, es posible representar una curva del volumen de poros de radio menor que r vs. r . Este método da lugar a tamaños de poros demasiado pequeños, por lo que se han desarrollado mejoras posteriores del mismo. Así, se asumió que toda la adsorción era debida a la condensación en los capilares como resultado de la disminución de la presión de vapor en el menisco curvado. Sin embargo, puesto que se sabe que la adsorción tiene lugar en sólidos no porosos, toda la adsorción dentro de los poros no está causada, realmente, por la llamada condensación capilar. Parte de la adsorción debe atribuirse a la adsorción en las paredes de los poros. Así, se han desarrollado métodos más exactos.

Cuando quiere obtenerse la distribución del tamaño de poros, suele emplearse la rama de desorción de la isoterma, puesto que, en la mayoría de los casos, el equilibrio termodinámico es más completo en esta rama.

Puede obtenerse una indicación del tamaño de poro medio asumiendo que todos los poros son cilíndricos. Si toda la superficie se atribuye a las paredes de los poros, el radio medio de poro es

$$r = 2 V_p / S_w$$

siendo V_p el volumen de poros por gramo de adsorbente y S_w el área por gramo de adsorbente. Según esta ecuación, cabría esperar valores bajos, debidos a irregularidades en las paredes de los poros pero, por otro lado, daría valores altos debidos a interacciones con otros poros. En la práctica estos efectos se compensan y los datos obtenidos con esta ecuación están de acuerdo con los obtenidos por otros métodos.

La elección de un modelo de poro correcto depende de cómo se pueden ajustar los datos experimentales de adsorción a una estructura porosa con una configuración geométrica determinada, de tal forma que la superficie y el volumen de poro se describan adecuadamente.

Ya que el tratamiento cuantitativo del sistema poroso exige fijar de antemano la estructura

principal, se han desarrollado diferentes tipos de estructuras de poros que, en general, se resumen en tres tipos fundamentales: cilíndricos, "ink-bottle" (cuello de botella) y "slit-shaped" (platos paralelos). La elección del sistema poroso puede considerarse de acuerdo a dos posibles criterios.

1.- De acuerdo con Lippens, Linsen y de Boer (7,14), utilizando el análisis detallado de las isotermas de adsorción-desorción:

a) Poros cilíndricos o "ink-bottle", que cumplen:

$$S_{\text{CUM}}^{\text{ads}} = S_{\text{BET}} \quad S_{\text{CUM}}^{\text{des}} > S_{\text{BET}}$$

b) Poros "slit-shaped", que cumplen:

$$S_{\text{CUM}}^{\text{des}} = S_{\text{BET}} \quad S_{\text{CUM}}^{\text{ads}} > S_{\text{BET}}$$

siendo S_{BET} la superficie obtenida por el método BET y $S_{\text{CUM}}^{\text{ads}}$ y $S_{\text{CUM}}^{\text{des}}$ las superficies acumuladas por adsorción y desorción, respectivamente, que resultan de la aplicación del modelo de poro a las isotermas correspondientes.

2.- De acuerdo con el criterio de Barrer *et al.* (15), nacido del análisis detallado del ciclo de histéresis de las isotermas de adsorción-desorción.

De Boer clasificó los ciclos de histéresis en cinco tipos (16), de los cuales tres, A, B y E son los de mayor interés (figura IV.3.3.1.2).

En capilares cilíndricos, abiertos en ambos extremos, la condensación capilar ocurre a presiones relativas mayores que la evaporación capilar. Si un sólido poroso contiene capilares cilíndricos de este tipo, y sus radios se encuentran dentro de un margen estrecho de tamaños, la isoterma debería corresponder a este tipo A (o H_1 , según la clasificación de la IUPAC).

Boer señaló que no puede formarse un menisco entre dos platos paralelos que no se mantengan juntos rígidamente, hasta que la presión de vapor alcance su valor de saturación; la isoterma de adsorción debería, por tanto, seguir la curva estándar para un sólido no poroso del mismo material y área. A lo largo de la rama de desorción de la isoterma un menisco cilíndrico está todavía presente y la separación de los platos τ para una presión relativa puede ser evaluado mediante la ecuación:

$$\ln p/p_0 = - 2 \gamma V / \tau R T$$

obtenida mediante una generalización de la ecuación de Kelvin. Puesto que los platos se acercarán gradualmente a medida que el líquido se evapora, el valor de τ y, por consiguiente, el valor de p/p_0 disminuirán paulatinamente; pero si la separación no puede descender por debajo de un cierto valor mínimo, τ_{min} (p. ej., debido al modo de empaquetamiento o a la presencia de pequeñas partículas), la isoterma de desorción mostrará un tramo casi vertical a una presión relativa correspondiente a τ_{min} . Esta isoterma corresponde al tipo B (o H_3).

Lippens (17) sugirió que si los platos no pueden moverse, de modo que el espacio entre ellos es fijo, la adsorción en multicapa procederá de acuerdo a la curva estándar, pero sólo hasta alguna presión relativa limitada, determinada por el espacio entre los platos. A la isoterma resultante la designó como del tipo B', y representa una modificación del tipo B, y es, de hecho, muy similar en apariencia a la de tipo E.

De acuerdo con de Boer (16), el muy común ciclo de histéresis de tipo E (o H_2), puede ser producido por poros tubulares que contienen constricciones estrechas o poros cerrados del tipo de cuello de botella. Tales poros, deberían llenarse cuando la presión, calculada por la ecuación de Kelvin, alcanza el valor correspondiente al radio del extremo abierto del poro r_n . Si continua llenándose, el menisco se irá incrementando gradualmente de radio y la presión aumentará. Cuando la presión caiga al valor correspondiente a r_n , los poros deberían vaciarse inmediatamente. La rama de desorción es, por lo tanto, mucho más empinada que la rama de adsorción. De acuerdo con esto, la rama de adsorción corresponde al equilibrio y debería ser usada en los cálculos de distribución del tamaño de poro. Este modelo representa un desarrollo del modelo de cuello de botella simple.

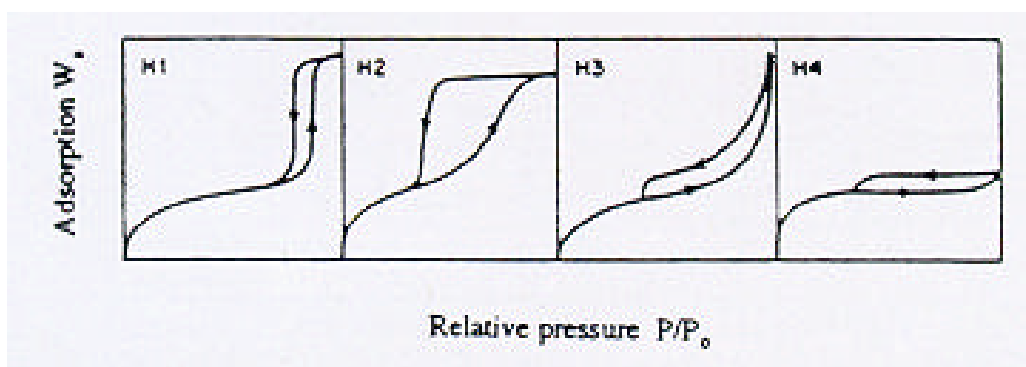


Figura IV.3.3.1.2
Clasificación de los ciclos de histéresis según De Boer (16).

La teoría de BET, que continúa en la actualidad con plena vigencia, ha sido objeto de análisis y estudio desde muy diferentes puntos de vista, como la influencia de las denominadas "interacciones laterales" (18), o el efecto de la heterogeneidad geométrica de la superficie, sobre la adsorción (19). Sin embargo, continua aplicándose de forma prácticamente universal.

IV.3.3.1.2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno se han determinado a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K) en un analizador Micromeritics ASAP 2000.

La superficie específica ha sido obtenida mediante el método BET (6), en el intervalo de presiones entre $0 < p/p_o < 0.3$. Todas las muestras estudiadas están ausentes de microporosidad, como revela el análisis de Harkins y Jura (20), que relaciona el volumen adsorbido con el espesor de la película, t , para cada valor de p/p_o .

El volumen y la distribución del tamaño de poros han sido calculados de acuerdo al método BJH (21).

Todas las muestras han sido sometidas a un intenso proceso de degasificación para asegurar que la superficie de los materiales esté exenta de moléculas extrañas adsorbidas.

El peso de muestra utilizado para las medidas ha oscilado entre 0.2 y 0.5 g.

IV.3.3.1.3. RESULTADOS

IV.3.3.1.3.1. ORTOFOSFATOS DE MAGNESIO

En la tabla IV.3.3.1.1 se dan los datos obtenidos de las isothermas de la figura IV.3.3.1.3, para el ortofosfato de magnesio comercial, sólido MgP_C , calcinado a diferentes temperaturas. Como puede observarse, las isothermas obtenidas corresponden al tipo IV de la clasificación BDDT (2) correspondiente a sólidos mesoporosos, que se caracterizan por poseer un ciclo de histéresis. Todos los sólidos presentan un ciclo de histéresis del tipo A, según la clasificación de De Boer (16), lo que corresponde a la existencia de poros cilíndricos de extremos abiertos. Todos los sólidos de la tabla IV.3.3.1.1 presentan una superficie específica bastante pequeña en comparación con otros catalizadores sólidos clásicos, como la SiO_2 , Al_2O_3 o AlPO_4 (22-24). El sólido que presenta mayor superficie es el calcinado a 623-773 K.

Estos materiales presentan unos poros de tamaño grande, la mayor parte por encima de 200 Å, como puede apreciarse de la representación de la figura IV.3.3.1.4. Al contemplarse un tamaño de mesoporos hasta 2000 Å, el diámetro medio de poro tiene un significado limitado, además de que, al producirse la condensación capilar a valores de p/p_0 próximos a la unidad, el equilibrio se establece muy lentamente en este intervalo, por lo que el error puede ser elevado.

Tabla IV.3.3.1.1. Propiedades texturales de un ortofosfato de magnesio comercial, MgP_C , calcinado a diferentes temperaturas.

| $T_{\text{calc.}}$ (K) | S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) | V_p (ml g^{-1}) | \bar{d}_p (Å) |
|---------------------------|--|---------------------------------|--------------------|
| 393 | 5.3 | 0.0347 | 382.5 |
| 623 | 8.9 | 0.0378 | 170.8 |
| 773 | 7.5 | 0.0538 | 325.3 |
| 923 | 3.0 | 0.0278 | 602.7 |
| 1073 | 3.2 | 0.0133 | 171.4 |

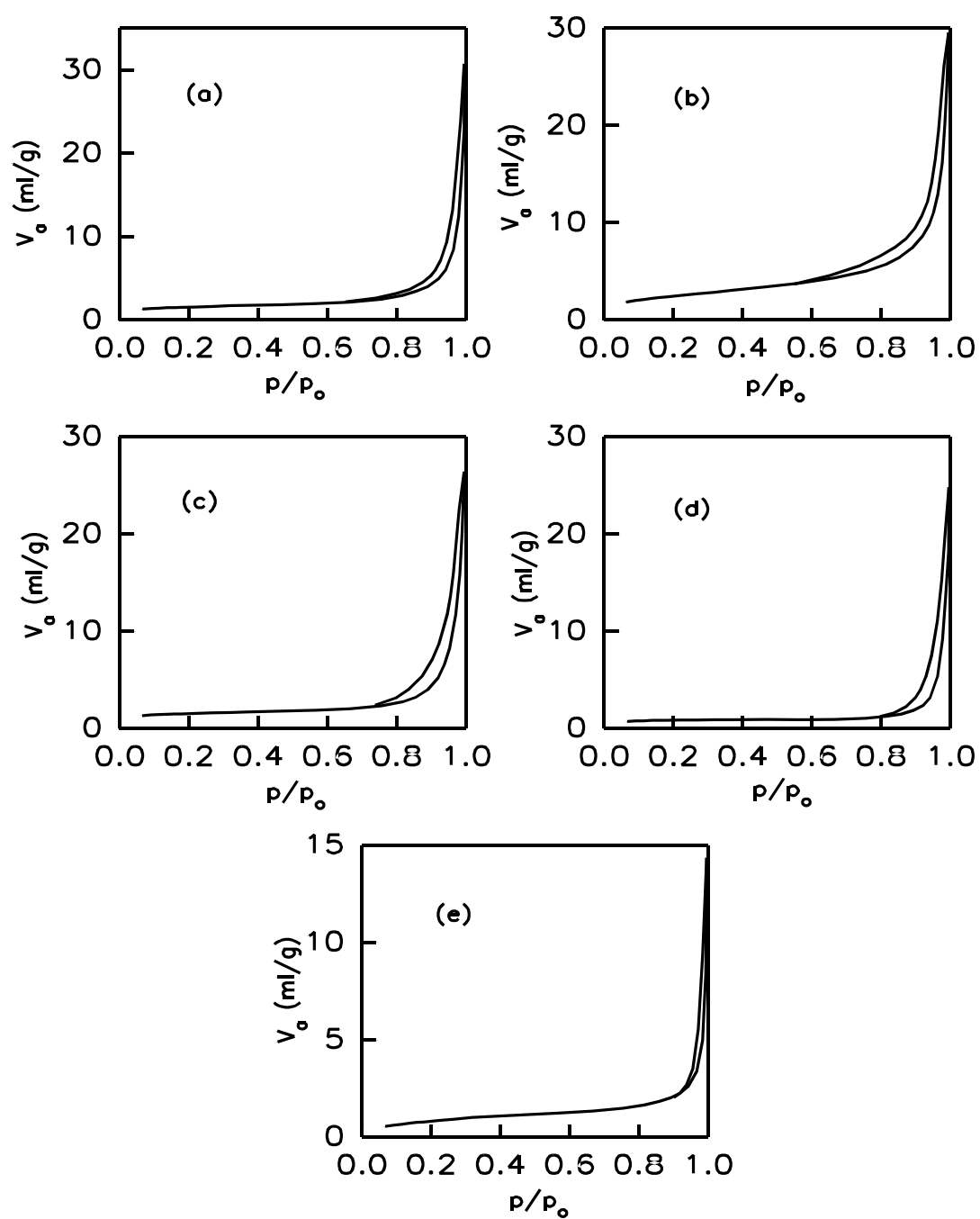


Figura IV.3.3.1.3
Isotermas de adsorción-desorción de N_2 del sólido MgP_C ,
calcinado a 393 (a), 623 (b), 773 (c), 923 (d) y 1073 K (e).

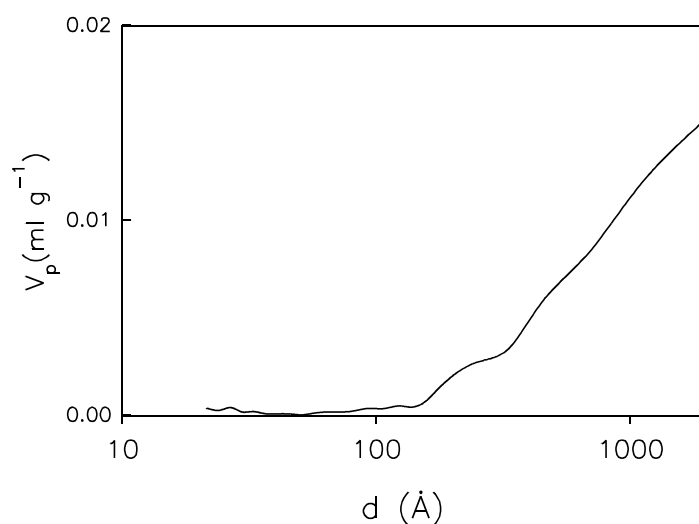


Figura IV.3.3.1.4

Curva de distribución del tamaño de poro del sólido MgP_C calcinado a 773 K.

Los datos obtenidos para otros ortofosfatos de magnesio se dan en las tablas IV.3.3.1.2, IV.3.3.1.3 y IV.3.3.1.4.

Tabla IV.3.3.1.2. Propiedades texturales de ortofosfatos de magnesio sintetizados a partir de MgCl_2 o MgNO_3 y Na_2HPO_4 , calcinados a diferentes temperaturas.

| Sólido | $T_{\text{calc.}}$ (K) | S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) | V_p (ml g^{-1}) | \bar{d}_p (Å) |
|-----------------------------|---------------------------|--|---------------------------------|--------------------|
| $\text{MgP}(\text{N,Na})$ | 473 | 21.9 | 0.2645 | 439.5 |
| | 573 | 18.3 | 0.1891 | 413.7 |
| | 673 | 10.0 | 0.1279 | 620.8 |
| | 773 | 6.3 | 0.0254 | 217.5 |
| $\text{MgP}(\text{N,Na,l})$ | 773 | 24.3 | 0.2021 | 342.0 |
| $\text{MgP}(\text{Cl,Na})$ | 773 | 20.1 | 0.2946 | 560.0 |

Tabla IV.3.3.1.3. Propiedades texturales de ortofosfatos de magnesio sintetizados a partir de MgCl_2 y H_3PO_4 , calcinados a 773 K.

| Sólido | S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) | V_p (ml g^{-1}) | \bar{d}_p (\AA) |
|----------------|--|---------------------------------|---------------------------------|
| MgP(Cl,H) | 9.1 | 0.0496 | 248.2 |
| MgP(Cl,H,i) | 12.7 | 0.0608 | 230.5 |
| MgP(Cl,H,l) | 31.2 | 0.3571 | 410.2 |
| MgP(Cl,H,IC) | 12.3 | 0.0607 | 207.2 |
| MgP(Cl,H,IC,i) | 15.7 | 0.0649 | 165.4 |
| MgP(Cl,H,IC,l) | 23.0 | 0.1287 | 229.3 |

Tabla IV.3.3.1.4. Propiedades texturales de ortofosfatos de magnesio sintetizados a partir de MgNO_3 y H_3PO_4 , calcinados a 773 K.

| Sólido | S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) | V_p (ml g^{-1}) | \bar{d}_p (\AA) |
|---------------|--|---------------------------------|---------------------------------|
| MgP(N,H) | 6.3 | 0.0335 | 310.8 |
| MgP(N,H,i) | 12.4 | 0.0327 | 106.1 |
| MgP(N,H,l) | 33.9 | 0.2427 | 267.5 |
| MgP(N,H,IC) | 7.0 | 0.0271 | 148.5 |
| MgP(N,H,IC,i) | 7.7 | 0.0457 | 255.8 |
| MgP(N,H,IC,l) | 33.4 | 0.3217 | 351.6 |

Todos estos sólidos muestran similares isothermas entre sí y con el sólido comercial, tratándose, por tanto, de isothermas de tipo IV y ciclos de histéresis de tipo A.

Cabe resaltar algunas observaciones que pueden deducirse a partir de los datos anteriores. Todos los sólidos presentan, al igual que el sólido comercial, una escasa superficie específica, cuyo valor depende del método de síntesis seguido y de los tratamientos posteriores a los que han sido sometidos. Así, se observa que los sólidos sintetizados a partir de MgNO_3 presentan una superficie inferior a la de los sintetizados a partir de MgCl_2 . En cuanto a los tratamientos de lavado aplicados, el realizado con alcohol isopropílico produce, en algún caso, un ligero incremento del área, aunque poco significativo debido al escaso área inicial, no produciéndose cambios tan importantes como los que se han detectado en AlPO_4 (25), por ejemplo. En AlPO_4 , Kearby (25) ha comprobado que la extracción con alcohol antes del secado producía mayores

superficies. En los materiales que han estado en contacto con agua, se produce una pérdida de ésta, tras el tratamiento térmico, del orden del 40-70 %, mientras que los que han estado en contacto con isopropanol, por lavado, únicamente pierden proporciones del orden del 10-20 %. No obstante, en los ortofosfatos de magnesio, el cambio más espectacular se produce cuando los sólidos son sometidos a un proceso de lavado con agua destilada. Junto a los cambios observados al realizar este tratamiento, como la eliminación de especies solubles presentes en los sólidos (observables en ATG-ATD, DRIFT, o EDAX), los cambios estructurales (detectados mediante difracción de rayos X), principalmente la formación de $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$, y los morfológicos y superficiales (por ejemplo, el aumento del grado de hidroxilación), se produce un aumento de la superficie específica, en algunos casos muy considerable, alcanzando valores finales por encima de $30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Por otro lado, de acuerdo a los valores dados en las tablas IV.3.3.1.3 y IV.3.3.1.4, puede verse que el tratamiento de lavado con disoluciones concentradas de Na_2CO_3 , no produce un aumento del área apreciable, aunque sí cuando, como en el caso anterior, se lavan de nuevo con agua destilada, debido a la disolución de especies superficiales solubles.

En la tabla IV.3.3.1.5 se dan los resultados correspondientes a varios sólidos, entre ellos, los ortofosfatos denominados $\text{MgP}(\text{OH},\text{H})$ y $\text{MgP}(\text{Cl},\text{H},\text{op})$. Ambos presentan las mismas características que los sólidos ya comentados. El primero posee una superficie inferior a la del segundo. La utilización de oxiranos (óxido de etileno u óxido de propileno) como agentes precipitantes ha producido sólidos con excelentes propiedades texturales, en el caso del AlPO_4 (24). También en el caso del ortofosfato de magnesio se produce un sólido de mayor superficie que al utilizar NaOH como agente precipitante o si se compara con el sólido $\text{MgP}(\text{OH},\text{H})$. Sin embargo, en este caso, durante la calcinación, es difícil de eliminar el óxido de propileno impregnado, incluso en corriente de aire, quedando el catalizador con un tono grisáceo, tras la calcinación, debido a la carbonización del oxirano residual.

Tabla IV.3.3.1.5. Propiedades texturales de los ortofosfatos y pirofosfatos de magnesio sintetizados. La temperatura de calcinación se indica en cada caso.

| Sólido | T _{calc.} (K) | S _{BET} (m ² g ⁻¹) | V _p (ml g ⁻¹) | \bar{d}_p (Å) |
|-----------------------------|---------------------------|---|---|--------------------|
| MgP(OH,H) | 773 | 5.7 | 0.0602 | 483.1 |
| MgP(Cl,H,op) | 773 | 21.0 | 0.1367 | 228.7 |
| MgP(Cl,H,op) | 923 | 2.0 | 0.0274 | 625.5 |
| MgPP(OH,H) | 773 | 17.6 | 0.1354 | 288.4 |
| MgPP(Cl,H,NH ₃) | 923 | 12.7 | 0.0761 | 226.1 |

De los sólidos no sometidos a tratamientos adicionales, los ortofosfatos de magnesio que presentan mejores propiedades texturales, de los sintetizados en esta Memoria, son los precipitados con Na₂CO₃. En la tabla IV.3.3.1.6 se dan los valores obtenidos para estos sólidos, y en las figuras IV.3.3.1.5 y IV.3.3.1.6 se representan las correspondientes isothermas y distribuciones del tamaño de poros, respectivamente. Todos estos sólidos presentan también una isoterma del tipo IV y ciclo de histéresis de tipo A. En la tabla IV.3.3.1.6 se dan los valores para el sólido MgP(Cl,H,C,l) antes y después de almacenarlo durante 3 meses, es decir, el sólido obtenido por calcinación de Mg₃(PO₄)₂·22H₂O o de Mg₃(PO₄)₂·8H₂O. Recordemos que tanto mediante difracción de rayos X como mediante ATG-ATD se ha comprobado que tal transformación ocurre durante el almacenamiento prolongado de éste y de los otros dos sólidos. Pues bien, puede comprobarse que la calcinación a 773 K del sólido, que corresponde a la estructura Mg₃(PO₄)₂·8H₂O, da lugar a un ortofosfato de magnesio, Mg₃(PO₄)₂, de menor superficie específica.

Tabla IV.3.3.1.6. Propiedades texturales de los ortofosfatos de magnesio precipitados con carbonato sódico. Todos los sólidos se han calcinado a 773 K.

| Sólido | S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) | V_p (ml g^{-1}) | \bar{d}_p (\AA) |
|-----------------|--|---------------------------------|---------------------------------|
| MgP(Cl,H,C,pH7) | 37.3 | 0.3024 | 316.1 |
| MgP(Cl,H,C) | 29.1 | 0.2915 | 398.7 |
| MgP(Cl,H,C,l) | 30.1 | 0.3291 | 420.4 |
| MgP(Cl,H,C,l) * | 10.8 | 0.0956 | 322.2 |

*, sólido almacenado y secado, tras lo que presenta estructura $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ antes de ser calcinado. El resto de los sólidos tienen estructura $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$.

Este hecho encontrado con el fosfato $\text{MgP}(\text{Cl,H,C,l})$ también podría presentarse en los casos anteriores, ya que los sólidos lavados con agua destilada presentan claramente una estructura $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$, así como el fosfato $\text{MgP}(\text{Cl,H,op})$, mientras que sólidos como MgP_C y $\text{MgP}(\text{OH,H})$ presentan estructura $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Efectivamente podría, pues, considerarse que los sólidos que provienen de la calcinación del $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ poseen una superficie mayor que los procedentes de $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. No hay que descartar que este hecho se deba a la existencia de otros efectos como las sales de partida o los tratamientos aplicados.

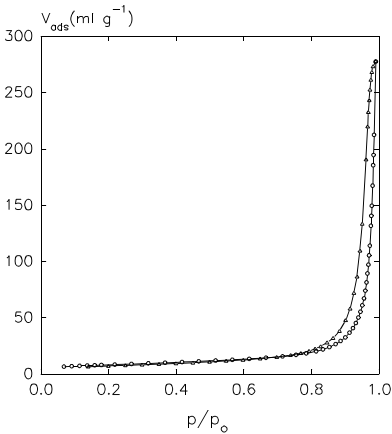


Figura IV.3.3.1.5
Isoterma del sólido $\text{MgP}(\text{Cl,H,C,l})$ calc.
a 773 K, mostrando ramas de adsorción
(o) y desorción (Δ).

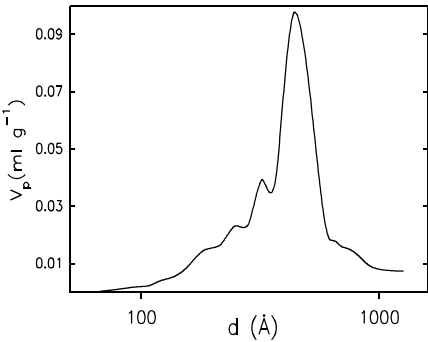


Figura IV.3.3.1.6
Curva de distribución del tamaño de
poros para el sólido $\text{MgP}(\text{Cl,H,C,l})$
calcinado a 773 K.

En cuanto a los sólidos en los que se ha caracterizado ortofosfato de sodio y magnesio, los resultados obtenidos se dan en la tabla IV.3.3.1.7. Estos materiales presentan isothermas del tipo IV y ciclos de histéresis de tipo A. Su superficie es pequeña, aunque el lavado con agua, sólido $\text{NaMgP}(\text{Cl}, \text{Na}, \Delta\text{C}, 773, \text{l})$, da lugar a una superficie mayor, como corresponde a los cambios estructurales que se producen en este sólido. También el $\text{NaMgP}(\text{MgHP}, \text{Na})$ presenta una superficie mayor que algunos de los ortofosfatos de magnesio ya considerados.

Tabla IV.3.3.1.7. Propiedades texturales de los ortofosfatos de magnesio y óxidos de magnesio sometidos a digestión con carbonato sódico y del sólido $\text{NaMgP}(\text{MgHP}, \text{Na})$, calcinados a 773 K.

| Sólido | S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) | V_p (ml g^{-1}) | \bar{d}_p (\AA) |
|--|--|---------------------------------|---------------------------------|
| $\text{NaMgP}(\text{Cl}, \text{Na}, \Delta\text{C})$ | 8.2 | 0.0417 | 228.1 |
| $\text{NaMgP}(\text{Cl}, \text{Na}, \Delta\text{C}, \text{l})$ | 21.2 | 0.3315 | 338.5 |
| $\text{NaMgP}(\text{MgHP}, \text{Na})$ | 30.3 | 0.2119 | 257.6 |
| MgO_s | 24.5 | 0.1524 | 216.4 |

IV.3.3.1.3.2. PIROFOSFATOS DE MAGNESIO

En la tabla IV.3.3.1.8 se muestran los resultados encontrados para el fosfato $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ comercial calcinado a varias temperaturas. Por debajo de 623 K se produce la transformación de éste en $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Se observan unas isothermas (figura IV.3.3.1.7) también del tipo IV con un ciclo de histéresis tipo A. Las superficies de estos sólidos son muy bajas, del orden de las obtenidas para los ortofosfatos de magnesio comerciales. Alcanza su máximo entre 773-923 K. Poseen un tamaño de poro elevado, por encima de 200 \AA . En la figura IV.3.3.1.8 se da la distribución del tamaño de poros para uno de estos fosfatos.

En la tabla IV.3.3.1.5 se dieron los resultados para los pirofosfatos $\text{MgPP}(\text{OH}, \text{H})$ y $\text{MgPP}(\text{Cl}, \text{H}, \text{NH}_3)$, que presentan características análogas a los anteriores, y un área algo mayor, que no alcanza los $20 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$.

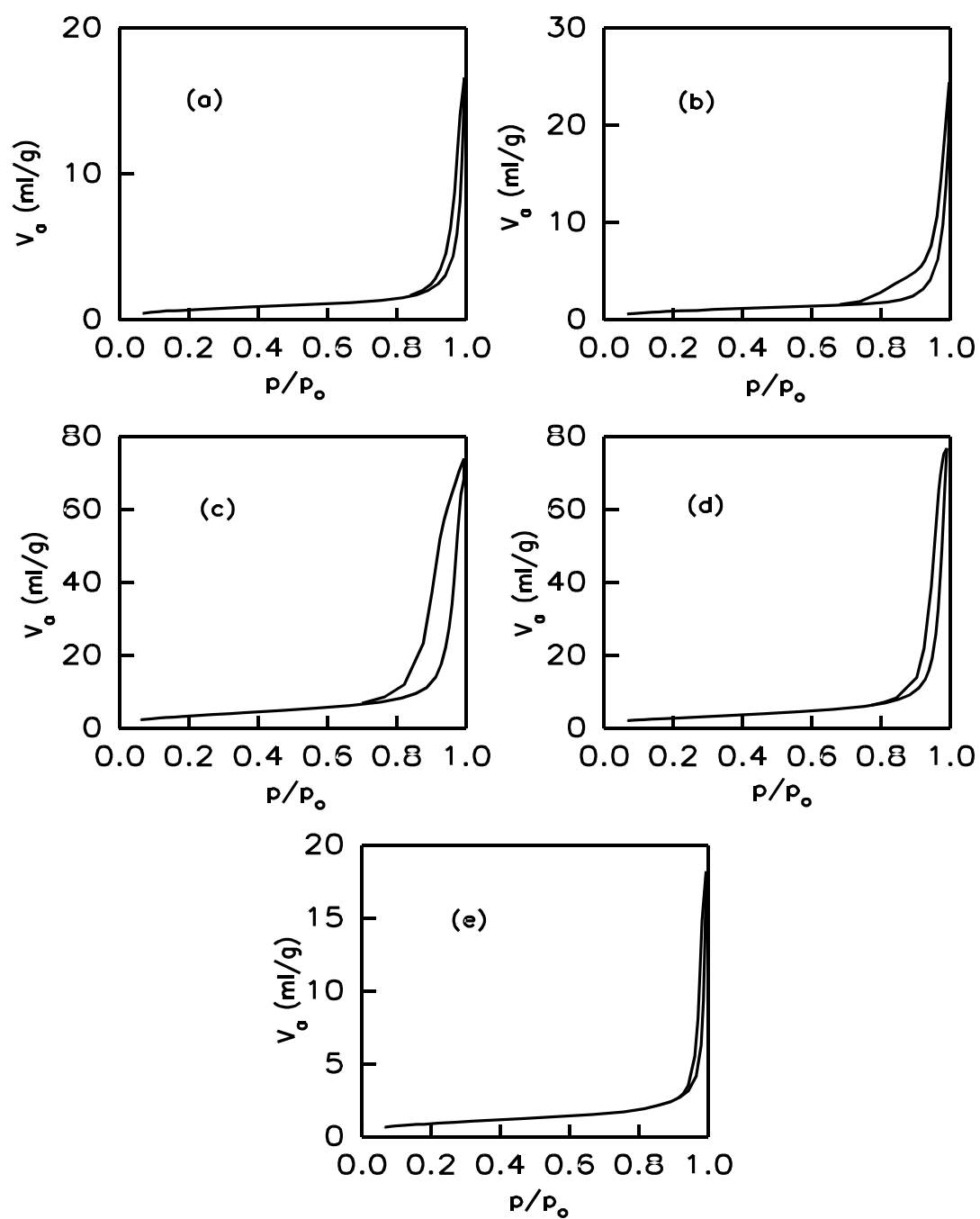


Figura IV.3.3.1.7
Isotermas de adsorción-desorción de N_2 del sólido $MgPP_C$ calcinado a 393 (a), 623 (b), 773 (c), 923 (d) y 1073 K (e).

Tabla IV.3.3.1.8. Propiedades texturales del sólido comercial, MgPP_C, calcinado a diferentes temperaturas.

| $T_{\text{calc.}}$ (K) | S_{BET} (m ² g ⁻¹) | V_p (ml g ⁻¹) | \bar{d}_p (Å) |
|---------------------------|---|--------------------------------|--------------------|
| 393 | 2.6 | 0.0208 | 301.8 |
| 623 | 3.5 | 0.0285 | 327.3 |
| 773 | 11.1 | 0.1181 | 370.7 |
| 923 | 10.2 | 0.1027 | 342.6 |
| 1073 | 3.4 | 0.0210 | 256.1 |

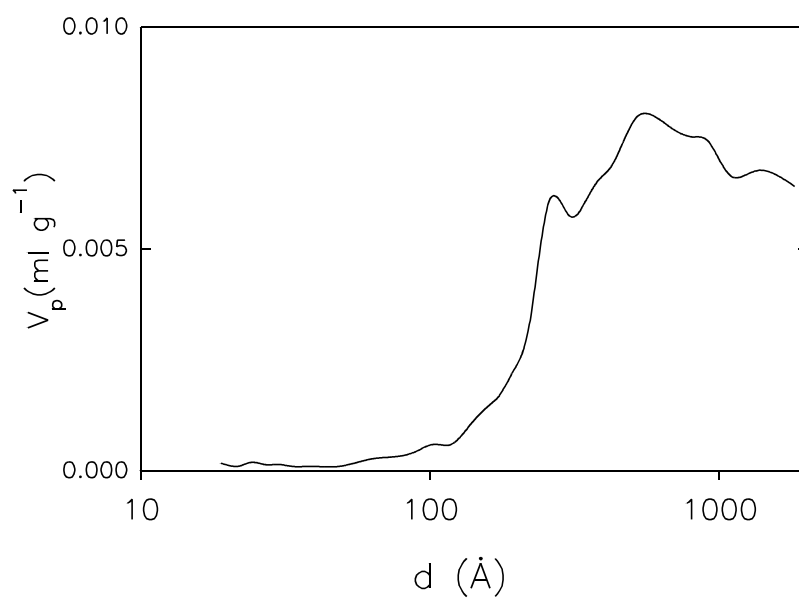


Figura IV.3.3.1.8
Curva de distribución del tamaño de poro del sólido MgPP_C calcinado a 773 K.

IV.3.3.1.3.3. OXIDOS Y SISTEMAS OXIDO-ORTOFOSFATO DE MAGNESIO

En la tabla IV.3.3.1.9 se dan las propiedades texturales para un hidróxido de magnesio comercial, que se ha denominado MgO_C , calcinado a varias temperaturas. Estas propiedades están, como puede comprobarse, muy influenciadas por la temperatura de calcinación del sólido y, por tanto, por su estructura. Este sólido presenta la mayor superficie cuando se calcina a 773 K. Presenta una isoterma de tipo IV en todos los casos. El ciclo de histéresis corresponde al tipo A, aunque los sólidos calcinados a 773 y 923 K presentan dos partes bien diferenciadas en el ciclo de histéresis, una de tipo A y otra de tipo B. Por tanto, estos materiales presentan poros de tipo ciclíndrico de extremos abiertos y poros en forma de platos paralelos. En la distribución del tamaño de poro se muestra este hecho.

En la figura IV.3.3.1.9 y IV.3.3.1.10 aparecen la isoterma y la distribución del tamaño de poros, respectivamente, para el sólido calcinado a 773 K, junto a la de los sistemas correspondientes.

Tabla IV.3.3.1.9. Propiedades texturales del sólido comercial MgO_C calcinado a diferentes temperaturas.

| $T_{\text{calc.}}$ (K) | S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) | V_p (ml g^{-1}) | \bar{d}_p (Å) |
|---------------------------|--|---------------------------------|--------------------|
| 393 | 22.5 | 0.2246 | 268.2 |
| 623 | 24.8 | 0.2369 | 262.2 |
| 773 | 241.3 | 0.5284 | 66.2 |
| 923 | 89.6 | 0.5537 | 180.3 |
| 1073 | 32.7 | 0.3733 | 413.0 |

Los valores de S_{BET} encontrados pueden explicarse en base a las distintas transformaciones que tienen lugar en el sólido, por el tratamiento térmico. Entre 623 y 773 K tiene lugar una fuerte pérdida de agua, lo que promueve la formación de un sistema poroso con radios de poro definidos de 65-70 Å. Por encima de esta temperatura, el sólido, debido a la sinterización, va perdiendo, progresivamente, este sistema poroso, apareciendo poros más grandes y peor definidos.

El óxido de magnesio calcinado a 773 y 923 K muestra unas excelentes propiedades texturales, no comparables a la de los ortofosfatos de magnesio. Esta es una de las razones por las que se han sintetizado los sistemas mixtos óxido-ortofosfato.

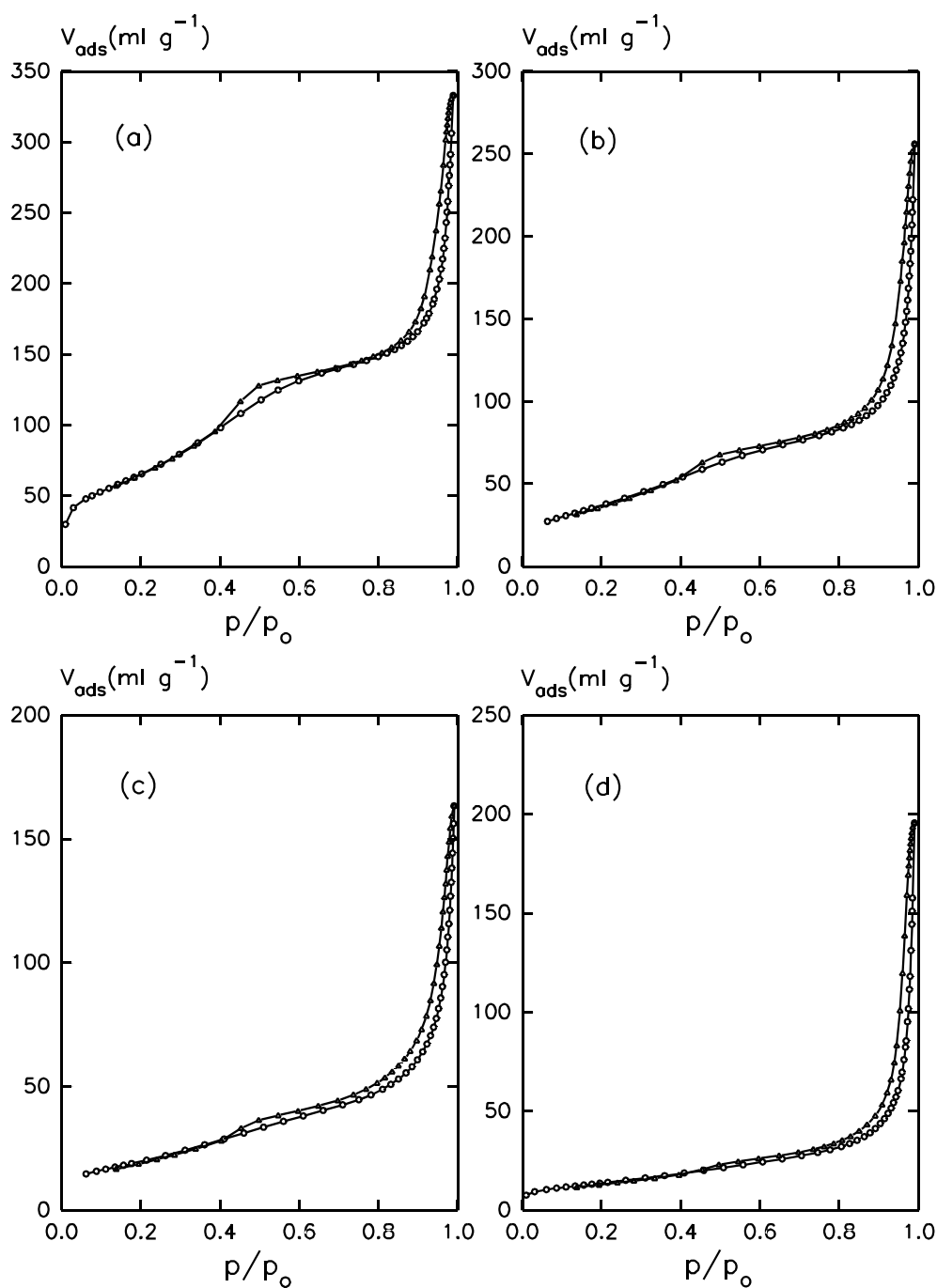


Figura IV.3.3.1.9

Isotermas del óxido MgO_c y de los sistemas óxido-ortofosfato relacionados, mostrando las ramas de adsorción (o) y de desorción (Δ): MgO_c (a), $\text{MgO}^{75}\text{P}^{25}$ (b), $\text{MgO}^{50}\text{P}^{50}$ (c) y $\text{MgO}^{25}\text{P}^{75}$ (d). Todos los sólidos han sido calcinados a 773 K.

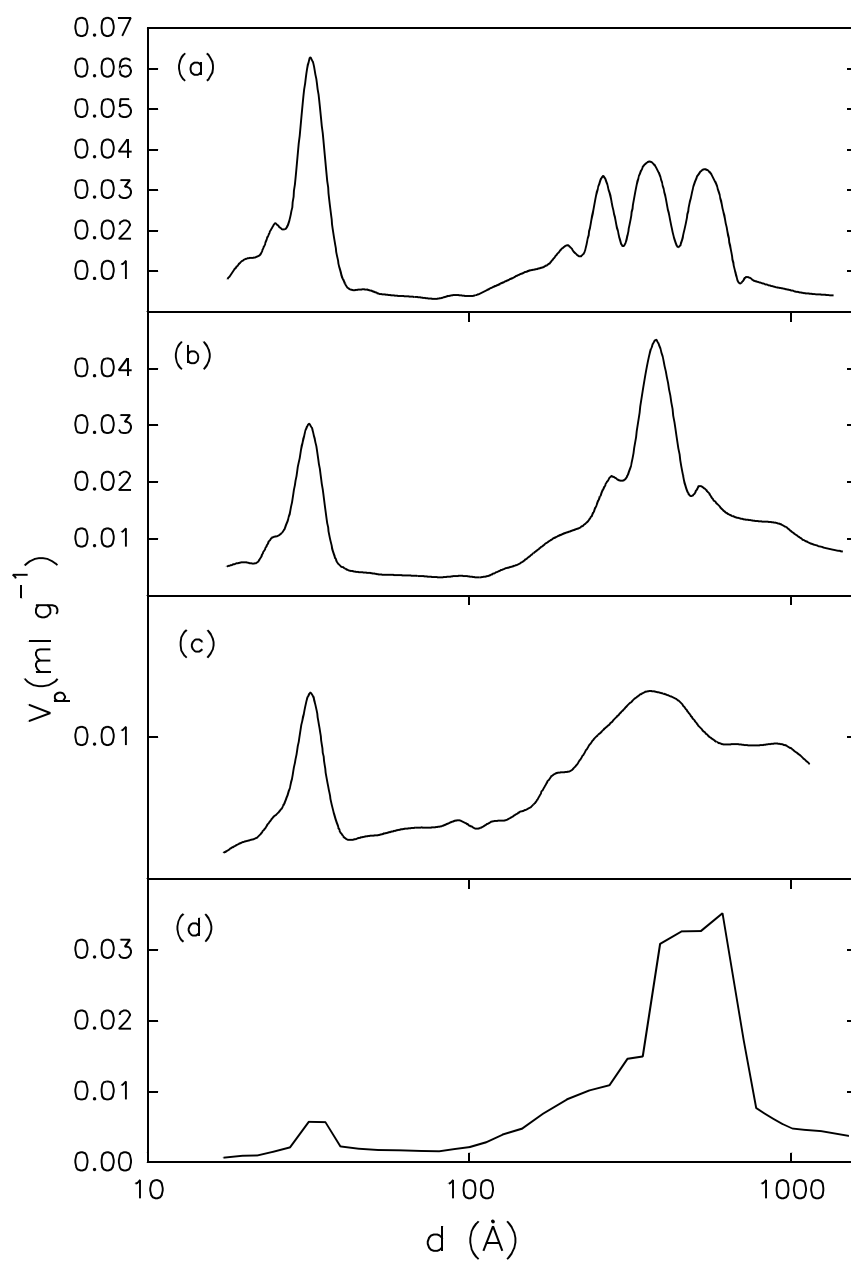


Figura IV.3.3.1.10

Curvas de distribución del tamaño de poro de los sólidos MgO_c (a), $\text{MgO}^{75}\text{P}^{25}$ (b), $\text{MgO}^{50}\text{P}^{50}$ (c) y $\text{MgO}^{25}\text{P}^{75}$ (d), calcinados a 773 K.

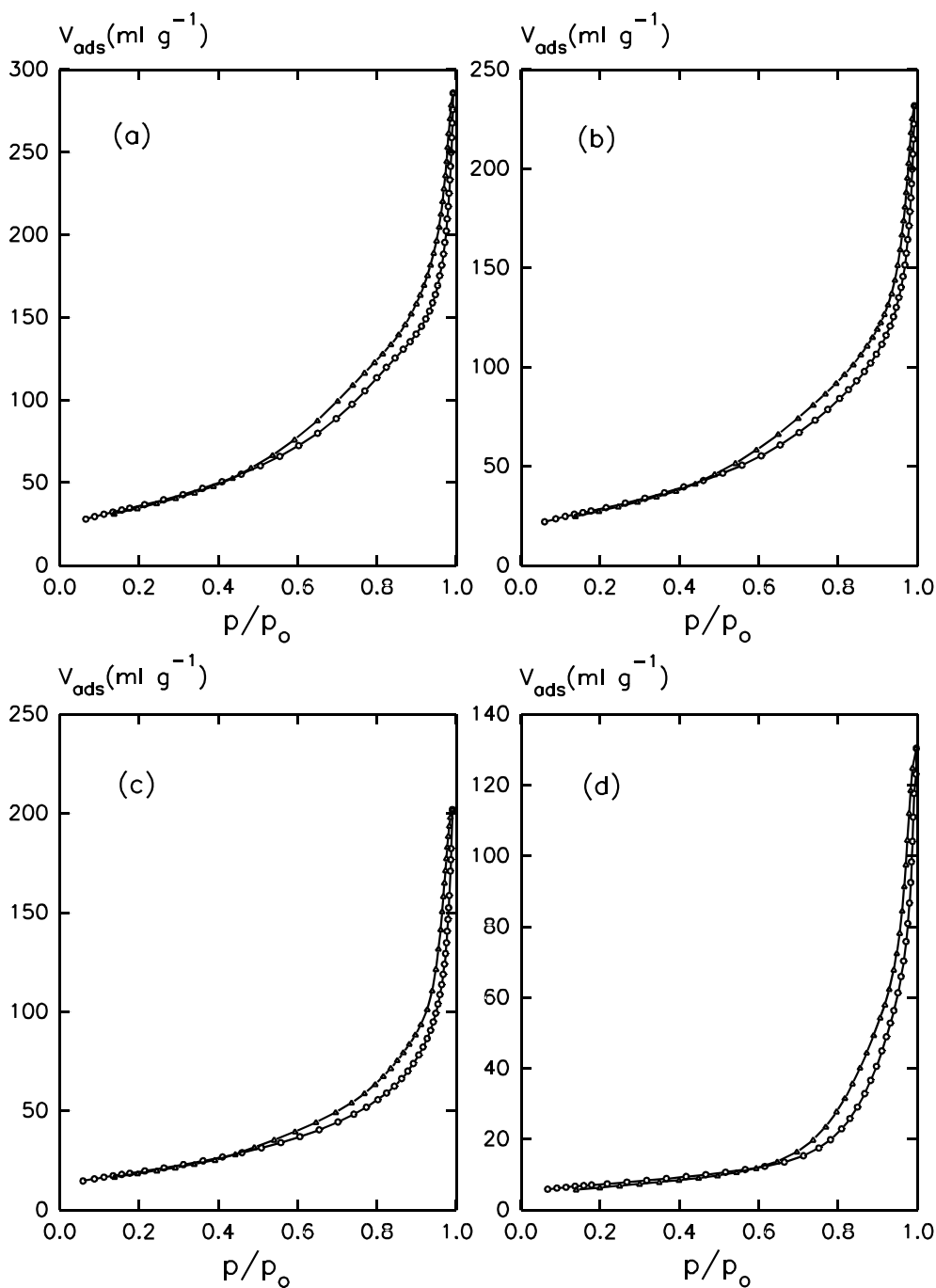


Figura IV.3.3.1.11

Isotermas del óxido CARBAS y de los sistemas óxido-ortofosfato relacionados, mostrando las ramas de adsorción (○) y de desorción (△): CARBAS (a), $\text{CMgO}^{75}\text{P}^{25}$ (b), $\text{CMgO}^{50}\text{P}^{50}$ (c) y $\text{CMgO}^{25}\text{P}^{75}$ (d). Todos los sólidos han sido calcinados a 773 K.

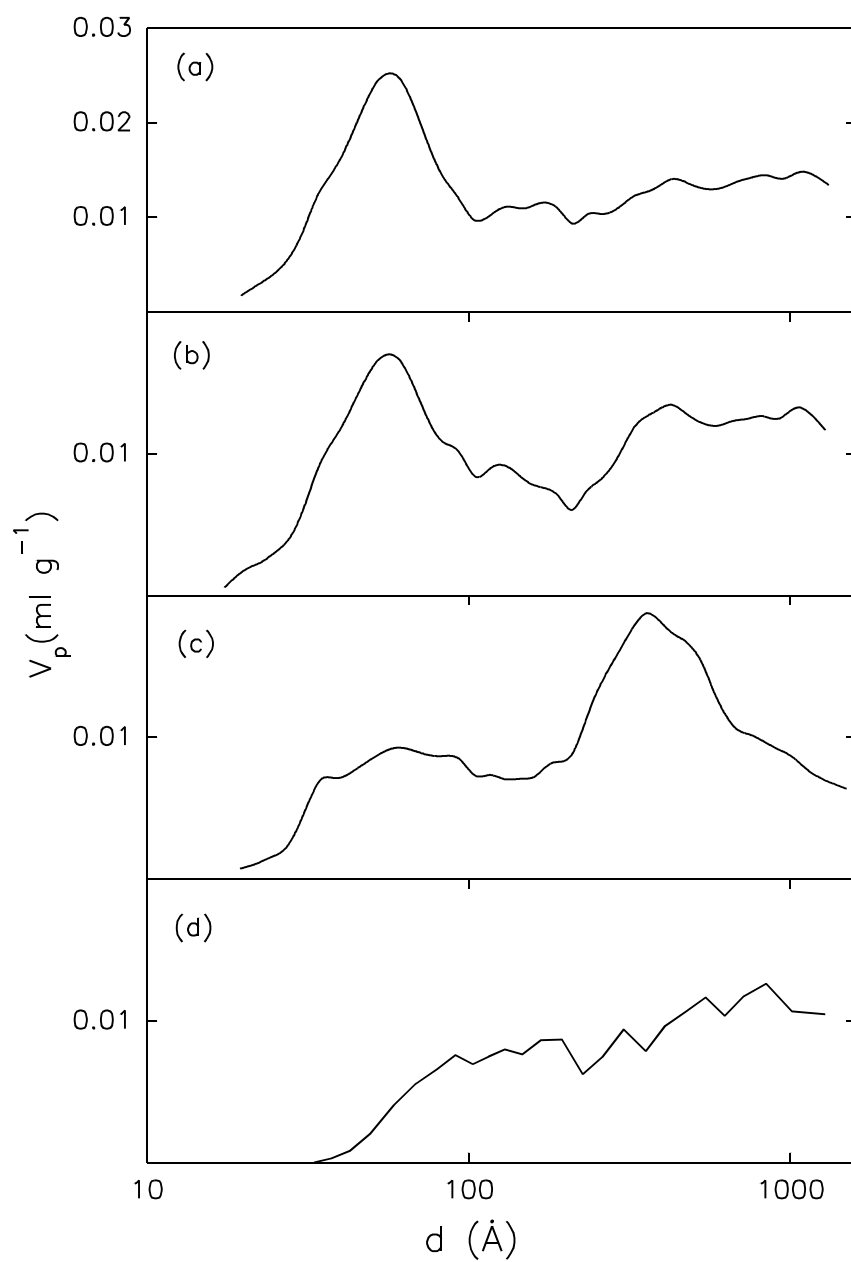


Figura IV.3.3.1.12
Curvas de distribución del tamaño de poro de los sólidos
CARBAS (a), $\text{CMgO}^{75}\text{P}^{25}$ (b), $\text{CMgO}^{50}\text{P}^{50}$ (c) y $\text{CMgO}^{25}\text{P}^{75}$ (d), calcinados a 773 K.

En la tabla IV.3.3.1.10 se dan las propiedades texturales de los sistemas obtenidos a partir de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y H_3PO_4 , calcinados a 773 K, y en las figuras IV.3.3.1.9 y IV.3.3.1.10 aparecen sus isotermas y la distribución de poros, respectivamente. En la tabla IV.3.3.1.11 y en las figuras IV.3.3.1.11 y IV.3.3.1.12 se dan estos datos para los sólidos sintetizados a partir de carbonato básico de magnesio y H_3PO_4 .

Tabla IV.3.3.1.10. Propiedades texturales de sistemas ortofosfato-óxido de magnesio obtenidos a partir de hidróxido de magnesio. Todos los sólidos han sido calcinados a 773 K.

| Sólido | S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) | V_p (ml g^{-1}) | \bar{d}_p (\AA) |
|--------------------------------|--|---------------------------------|---------------------------------|
| MgO_c | 241.3 | 0.5284 | 66.2 |
| $\text{MgO}^{75}\text{P}^{25}$ | 137.6 | 0.4025 | 91.7 |
| $\text{MgO}^{50}\text{P}^{50}$ | 72.7 | 0.2489 | 103.4 |
| $\text{MgO}^{25}\text{P}^{75}$ | 50.1 | 0.3038 | 195.0 |

Tabla IV.3.3.1.11. Propiedades texturales de sistemas ortofosfato-óxido de magnesio obtenidos a partir de carbonato básico de magnesio. Todos los sólidos han sido calcinados a 773 K.

| Sólido | S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) | V_p (ml g^{-1}) | \bar{d}_p (\AA) |
|---------------------------------|--|---------------------------------|---------------------------------|
| CARBAS | 130.8 | 0.4341 | 98.1 |
| $\text{CMgO}^{75}\text{P}^{25}$ | 103.5 | 0.3516 | 105.0 |
| $\text{CMgO}^{50}\text{P}^{50}$ | 70.2 | 0.3140 | 133.8 |
| $\text{CMgO}^{25}\text{P}^{75}$ | 26.0 | 0.1933 | 198.8 |

Las isotermas correspondientes a los sólidos procedentes del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y H_3PO_4 muestran ciertas analogías con la del MgO_c . Sin embargo, el ciclo de histéresis de tipo B va siendo cada vez menos observable, conforme aumenta el contenido de P del sistema. Las isotermas del sólido CARBAS y de los sistemas correspondientes son también del tipo IV, con histéresis de tipo A.

A la vista de los datos de las tablas IV.3.3.1.10 y IV.3.3.1.11 puede deducirse que los sólidos obtenidos a partir de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ muestran mejores propiedades texturales que los obtenidos a partir de carbonato básico de magnesio. Por otro lado, en cada serie se produce una disminución de la superficie y un aumento del diámetro medio de poro, a medida que aumenta el contenido de P en el sistema.

Podemos deducir de estos resultados que la síntesis de sistemas óxido-ortofosfato es un procedimiento adecuado para la mejora de las propiedades texturales de los ortofosfatos de magnesio, aunque también van a producirse modificaciones químico-superficiales, al modificarse la composición superficial de estos sólidos.

Finalmente, en la tabla IV.3.3.1.12 se dan los datos encontrados para los sólidos sintetizados a partir del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y Na_2HPO_4 . Existe una gran diferencia de superficie entre los sólidos lavados y no lavados, mostrando los primeros una superficie mucho mayor que los segundos. En general, presentan isothermas tipo IV con ciclos de histéresis de tipo A, aunque en los sólidos lavados con agua existen también del tipo B.

Tabla IV.3.3.1.12. Propiedades texturales de los sólidos sintetizados a partir de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y Na_2HPO_4 . Todos han sido calcinados a 773 K.

| Sólido | S_{BET} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$) | V_p (ml g^{-1}) | \bar{d}_p (\AA) |
|----------------|---|---------------------------------|---------------------------------|
| MgOP1(OH,Na) | 16.4 | 0.1576 | 239.6 |
| MgOP1(OH,Na,l) | 108.9 | 0.2794 | 94.6 |
| MgOP2(OH,Na) | 44.3 | 0.2426 | 161.5 |
| MgOP2(OH,Na,l) | 125.4 | 0.3129 | 86.2 |

IV.3.3.1.3.4. OXIDOS Y ORTOFOSFATOS DE ZINC

Los resultados de los valores de superficie específica para los óxidos y ortofosfatos de zinc utilizados en esta Memoria se dan en la tabla IV.3.3.1.13. Todos los sólidos presentan unos valores de superficie muy pequeños, siendo el ZnO_s , el que tiene mayor área. Todos los sólidos dan una isoterma de tipo IV y ciclos de histéresis de tipo A. Poseen diámetros de poro medio superiores a 400 Å.

Tabla IV.3.3.1.13. Superficies específicas ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) de los óxidos y ortofosfatos de zinc.

| T_{calc} (K) | ZnP | NaZnP | ZnO_s | ZnO_c |
|-----------------------|-----|-------|----------------|----------------|
| 673 | 2.6 | 3.4 | 8.7 | - |
| 723 | 1.8 | 3.6 | 8.0 | - |
| 773 | 1.1 | 2.6 | 8.1 | 2.2 |

IV.3.3.1.4. BIBLIOGRAFIA

1. Unger, K., *Angew. Chem. Internat. Edit.* **11**, 267 (1972).
2. Brunauer, S., Deming, L. S., Deming, W. S., y Teller, E., *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 1723 (1940).
3. Everett, D. H., en "The Solid-Gas Interface" (E. A. Flood, Ed.), Vol. 2, p. 1055. M. Dekker, New York, 1967.
4. Dubinin, M. M., *Advan. Colloid Interface Sci.* **2**, 217 (1968).
5. Langmuir, I., *J. Am. Chem. Soc.* **37**, 1137 (1915).
6. Brunauer, S., Emmett, P., y Teller, E., *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309 (1938).
7. Lippens, B. C., Linsen, B. G., y de Boer, J. H., *J. Catal.* **3**, 32 (1964).
8. Lippens, B. C., y de Boer, J. H., *J. Catal.* **4**, 319 (1965).
9. Lecloux, A., y Pirard, J. P., *J. Colloid Interface Sci.* **70**, 265 (1978).
10. Spencer, D. H. T., y Bond, R. L., "Porous Carbon Solids", p. 87. Academic Press, New York, 1967.
11. Gregg, S. J., y Sing, K. S. W., "Adsorption, Surface Area and Porosity". Academic Press, New York, 1967.
12. Bering, B. P., Dubinin, M. M., y Serpinsky, V. V., *J. Colloid Interface Sci.* **21**, 378 (1966).
13. Dubinin, M. M., *Chem. Rev.* **60**, 235 (1960).
14. Lippens, B. C., Linsen, B. G., y de Boer, J. H., *J. Catal.* **11**, 46 (1964).
15. Barrer, R. M., McKenzie, N., y Reay, I. S., *J. Colloid Interface Sci.* **11**, 479 (1956).
16. De Boer, J. H., "The Structure and Properties of Porous Materials", p. 68. Butterworth, London, 1958.
17. Lippens, B. C., *Doctoral Thesis*, Delft (1961).
18. Seri-Levy, A., y Avnir, D., *Langmuir* **9**, 2523 (1993).
19. Seri-Levy, A., y Avnir, D., *Langmuir* **9**, 3067 (1993).
20. Harkins, W. D., y Jura, G., *J. Chem. Phys.* **11**, 431 (1943).
21. Barrett, E. P., Joyner, L. S., y Halenda, P. P., *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 373 (1951).
22. Campelo, J. M., Marinas, J. M., y Pérez-Ossorio, R., *An. Quím.* **74**, 86 (1978).
23. Campelo, J. M., y Marinas, J. M., *Afinidad* **38**, 333 (1981).
24. Aramendía, M. A., Borau, V., Jiménez, C., Marinas, J. M., y Rodero, F., *Coll. Surf.* **12**, 227 (1984).
25. Kearby, K., en "Proc. 2nd Int. Catal. Congr. (1960)", p. 2567. Technip, París, 1961.
26. Aramendía, M. A., Campelo, J. M., Esteban, S., Jiménez, C., Marinas, J. M., y Sinisterra, J. V., *Rev. Inst. Mex. Petrol. Vol. XII*, 61 (1980).

IV.3.3.2. PROPIEDADES QUIMICO-SUPERFICIALES

IV.3.3.2.1. INTRODUCCION

Las propiedades químico-superficiales de los sólidos son decisivas en su comportamiento catalítico. Dentro de ellas han merecido mucha atención las características ácido-básicas y, sólo más recientemente, y en menor extensión, las redox.

La acidez de los sólidos influye en reacciones que transcurren a través de carbocationes, mientras que los centros ácidos y básicos, simultáneamente, intervienen en procesos de tipo concertado. También, recientemente se está prestando creciente atención a la importancia de los centros básicos de catalizadores heterogéneos en una amplia gama de procesos orgánicos. Así, en nuestro Departamento se ha desarrollado un hidróxido de bario activado que ha resultado enormemente activo para muchos procesos orgánicos, tales como la condensación de Claisen-Schmidt (1,2), reacción de Wittig-Horner (3,4), adición de Michael (5), etc.

La descripción de las propiedades ácido-básicas superficiales de un sólido requiere, según Tanabe (6), conocer el número, la fortaleza y la naturaleza (Brönsted o Lewis) de los centros.

La fortaleza ácida de un sólido puede definirse como la capacidad de la superficie para convertir una base adsorbida en su forma ácida conjugada (7). Análogamente, la fortaleza básica se puede definir como la capacidad de la superficie para convertir a un ácido adsorbido en su forma básica conjugada.

Antes de pasar a revisar los métodos más usuales para determinar la acidez y basicidad conviene definir algunos términos. Existen dos tipos de centros ácidos en la superficie de los sólidos: ácidos de Lewis (aceptores de pares de electrones) y ácidos de Brönsted (dadores de protones, también denominados ácidos protónicos). Flockhart y Pink (8) sugieren que deben distinguirse las reacciones entre ácido de Lewis-base de Lewis (que implican la formación de un enlace coordinado) de las reacciones de oxidación-reducción (que implican la transferencia completa de uno o más electrones).

Numerosas referencias bibliográficas (6,9-11) muestran que los centros ácidos fuertes de Brönsted son los responsables de las transformaciones de esqueleto de hidrocarburos. Normalmente consisten en protones asociados con aniones superficiales. Por otro lado, los centros ácidos de Lewis son catalíticamente inactivos para transformaciones de esqueleto. Consisten en iones superficiales incompletamente coordinados (el ión aluminio es el ejemplo más frecuentemente citado).

A continuación, se describen los métodos más empleados en la determinación de la acidez superficial de los sólidos.

A) METODOS EN MEDIOS ACUOSOS (6,9,10,12)

En esencia, es un proceso de intercambio iónico en que los protones superficiales hidratados son reemplazados por otros cationes hidratados (Na^+ , NH_4^+ ...) en el transcurso de la valoración. El procedimiento es simple. Puede realizarse la valoración directa de una suspensión acuosa del sólido en polvo con una base diluida (sosa, p. ej.) hasta el punto final neutro. Otro método consiste en medir el pH de una disolución salina apropiada (p. ej., acetato amónico), adicionar la muestra y medir la cantidad de base diluida que se requiere para aumentar el pH de la suspensión hasta su valor inicial.

Según Brunelle (13) cuando un sólido se sumerge en una disolución acuosa se produce sobre la superficie una acumulación de carga de naturaleza + o - que es compensada por contraiones del disolvente formando una capa solvatante, según el principio de la electroneutralidad. La retención de iones en esta segunda capa produce un cambio de pH en el disolvente y, por tanto, variaciones en su conductividad eléctrica. Existe un valor de pH al que la conductividad es cero, que se conoce como valor Z o punto isoeléctrico. Esta medida es indicativa del carácter ácido o básico de la superficie, según Z sea <7 ó >7 , respectivamente.

El método de la valoración acuosa es el procedimiento menos adecuado de los descritos. Esto es debido a que el estado de la superficie de un catalizador sólido en una suspensión de agua es radicalmente diferente de su estado durante su uso. En primer lugar, el agua tiene un efecto nivelador y competitivo, es decir, formará H_3O^+ por reacción con todos los centros ácidos de Brönsted que tengan una fortaleza ácida mayor que el H_3O^+ . Además, el agua crea nuevos centros de Brönsted cuando reacciona con átomos metálicos incompletamente coordinados. Por último, el agua puede alterar, drásticamente, las propiedades estructurales de los sólidos.

B) METODOS DE INDICADORES NO ACUOSOS

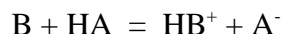
Representan una mejora considerable respecto de los métodos acuosos puesto que los disolventes usados (benceno, isooctano, etc.) no reaccionan con las superficies catalíticas a baja temperatura, como se ha descrito previamente en el caso del agua. De los tipos de métodos no acuosos disponibles (6,9,10), el más simple es el que emplea indicadores adsorbidos. Puede utilizarse para determinar la fuerza y la cantidad de centros.

1.- Fortaleza ácida

De acuerdo a Walling (7), la fuerza ácida de la superficie de un sólido puede definirse como su capacidad donadora de protones, cuantitativamente expresada por la función H_o de Hammett y Deyrup (14,15). H_o se define como

$$H_o = -\log \frac{a_{H^+} \cdot f_B}{f_{HB^+}}$$

donde a_{H^+} es la actividad del protón de la superficie sólida, y f_B y f_{HB^+} son los coeficientes de actividad de la formas ácida y básica, respectivamente, de los indicadores adsorbidos (llamados indicadores de Hammett). Cada indicador, B, reacciona con un ácido de Brönsted, HA, de acuerdo a la ecuación



El tratamiento de Hammett y Deyrup no es aplicable a ácidos de Lewis, a diferencia de lo que proponía Walling (7), porque la fortaleza relativa de tales ácidos está muy influenciada por requerimientos estéricos y por propiedades intrínsecas de coordinación (16,17).

El color de los indicadores de Hammett adsorbidos puede usarse para clasificar el H_o de la superficie de los sólidos. Así, cuando se observa un color "ácido" para el indicador adsorbido, el H_o de la superficie del sólido es igual o menor que el pK_a del indicador.

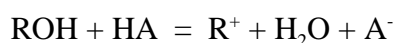
Aunque este método es rápido y sencillo, presenta dos inconvenientes: en primer lugar, el número de indicadores útiles es limitado, debido a los requerimientos visuales del cambio de color de la forma ácida a la básica; segundo, el color de la forma ácida de muchos indicadores de Hammett puede producirse por otro proceso, como la simple adición de un protón. El primero de estos inconvenientes puede ser subsanado mediante el uso de la Espectroscopia de Absorción para medir colores de indicadores adsorbidos (18-20), mientras que el segundo es más serio, existiendo algunos estudios al respecto, sobre alúmina (21,22).

2.- Valoración de la acidez superficial

Se realiza, generalmente, por valoración de una suspensión del catalizador con una disolución de una amina adecuada en un disolvente inerte. Los indicadores anteriores son usados para determinar el punto final.

Johnson (23) fue el primer investigador que valoró la acidez superficial de catalizadores en medios no acuosos. Su método consistía en la adición lenta de una disolución de n-butilamina en benceno a una suspensión de la muestra en polvo, también en benceno, hasta eliminación del color de la forma ácida del indicador seleccionado. Propuso el empleo de una serie completa de indicadores de Hammett para medir la acidez superficial, en función de la fuerza ácida.

Hirschler (24) sugirió el uso de indicadores arilcarbinoles para la medida visual de la acidez superficial. Señaló que una serie de medidas físicas (25,26) mostraban que los arilcarbinoles (ROH) reaccionaban con ácidos de Brönsted fuertes (HA), de acuerdo con la ecuación:



donde R^+ es un carbocatión coloreado. Una nueva función de acidez introducida por Deno *et al.* (27) H_R se utilizó para definir la fortaleza ácida en términos de esta clase de indicadores. Hirschler

encontró mejores correlaciones con estos indicadores que con los de Hammett, para la actividad catalítica de la alúmina.

Drushel y Sommers (20) emplearon medidas espectrofotométricas de indicadores adsorbidos para determinar el punto final de la valoración. Calcinaban los catalizadores en una célula de absorción de cuarzo, los enfriaban y les añadían una disolución del indicador en isooctano a través de un septum, y posteriormente monitorizaban el espectro del barro formado mientras se añadían sucesivamente pequeñas cantidades de una disolución de dietilamina en isooctano, hasta obtener la mínima cantidad de ésta requerida para eliminar la banda de absorción procedente de la forma protonada del indicador adsorbido.

Comparando los valores obtenidos por los tres procedimientos descritos, Drushel y Sommers concluyen que el uso de métodos visuales da lugar, frecuentemente, a una sobrevaloración de la acidez, especialmente en el caso de los indicadores básicos débiles.

Incluso en el caso de la determinación espectrofotométrica del punto final existen dudas de la exactitud del método de valoración con indicadores. Por ejemplo, subsiste siempre la posibilidad de que ciertos centros ácidos de Lewis puedan coordinarse con una molécula de indicador determinada, para producir una banda de absorción idéntica en posición con la que produjo mediante la adición de un protón. Aunque los indicadores empleados son sensibles sólo a los ácidos de Brönsted, la mayoría de los reactivos básicos usados para valorar la acidez superficial (n-butilamina, piridina, etc.) también se adsorben, fuertemente, en otros centros superficiales.

En resumen, la valoración con aminas, generalmente, da valores de acidez superiores al número de centros ácidos de Brönsted fuertes donde reside, principalmente, la actividad catalítica.

C) ADSORCION DE BASES EN ESTADO GASEOSO

Las medidas de adsorción de bases gaseosas son frecuentemente empleadas en la determinación de la acidez superficial. Presentan la ventaja sobre los anteriores de que dicha adsorción puede ser medida próxima o coincidente con la temperatura a la que ocurre la reacción catalizada.

Existen dos enfoques diferentes: el primero consiste en emplear las medidas de quimisorción de una base adecuada en una serie de condiciones dadas para "contar" los centros ácidos de la superficie del catalizador; en el segundo, la adsorción se mide a varias temperaturas para poder determinar la termodinámica de la adsorción, en función del recubrimiento superficial.

El estudio clásico de los catalizadores de craqueo de Mills *et al.* (28) ilustra el primer enfoque. Midieron la adsorción de una amina tal como la quinoleína o la piridina, pesando el catalizador al saturarlo con la amina mediante una mezcla de nitrógeno y amina gaseosa. Se define como amina quimisorbida a la cantidad de amina retenida por el catalizador presaturado después de pasar nitrógeno puro durante un período de tiempo determinado, a la misma temperatura.

Realmente consiste en la determinación de un único punto de la isoterma de desorción, el cual corresponde a la cantidad de amina retenida a presiones residuales bajas, que se consigue después de eliminar el exceso de amina retenida. Este método de quimisorción tiene el inconveniente de que incluso en el caso de un veneno altamente efectivo como la quinoleína, una fracción considerable de la amina quimisorbida está unida a partes inactivas de la superficie del catalizador.

El segundo enfoque puede ilustrarse mediante el estudio de la adsorción de amoníaco, realizado por Clark *et al.* (29). Estos autores midieron las isotermas de adsorción del amoníaco, a intervalos de 50 K, en el intervalo de 373 a 673 K, para varios catalizadores sílice-alúmina. Así, calcularon los calores isostéricos de adsorción del amoníaco, frente al recubrimiento superficial. Sin embargo, no consiguieron correlacionarlos con la actividad catalítica. Sólo son útiles en el caso de que el reactivo básico reaccione, selectivamente, con centros ácidos de Brönsted fuertes de la superficie del catalizador. Estudios de infrarrojos (30,31) han mostrado que incluso en el caso de catalizadores de sílice-alúmina, sólo un 20 % del amoníaco quimisorbido ha sufrido la adición de un protón para formar NH_4^+ .

Este procedimiento se ha aplicado en el estudio de los centros básicos mediante la adsorción de CO_2 (32). En nuestro Grupo de Investigación se han realizado, recientemente, estudios de adsorción de piridina y 2,6-dimetilpiridina para caracterizar los centros ácidos (33) y de CO_2 para caracterizar los básicos (34), de diferentes catalizadores sólidos, empleando como detector un espectrómetro de masas.

D) METODO DE ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJOS

Es una de las técnicas más adecuadas para la caracterización de los grupos ácidos y básicos en la superficie de los sólidos. Este método permite medir la extensión de la protonación de una base (o ácido) quimisorbida, con lo que elimina el mayor inconveniente de los métodos anteriores: la cantidad de reactivo básico requerida para neutralizar los ácidos de Brönsted puede distinguirse de la que está unida a la superficie por otros tipos de enlace.

Mapes y Eischens (30) encontraron, mediante quimisorción de amoníaco, evidencias de la existencia de centros ácidos de Brönsted y de Lewis en catalizadores de sílice-alúmina. Posteriormente, Parry (22) sugirió el uso de piridina en lugar del amoníaco, ya que aquélla es una base más débil y, por tanto, más selectiva para los centros ácidos fuertes. Además, las bandas de absorción de la piridina están alejadas de posibles interferencias de las bandas de vibraciones de tensión O-H o flexión H-O-H.

Existen numerosas revisiones (35-38) y estudios (39-43) sobre estos métodos.

El éxito de los estudios infrarrojos de adsorción de sustancias aceptoras de enlaces de hidrógeno en la caracterización de la acidez de grupos hidroxilo superficiales ha llevado a Scokart y Rouxhet (44) a investigar la posibilidad de utilizar una sustancia donadora de enlaces de hidrógeno para caracterizar los centros básicos superficiales. Numerosos datos de la bibliografía,

obtenidos en disolución (45,46), han mostrado que el desplazamiento de la frecuencia NH de la molécula de pirrol al interaccionar con varias bases puede ser relacionada con la fortaleza básica de las mismas. Proponen al pirrol como una posible molécula "sonda" para valorar los centros básicos superficiales. Este posee varias ventajas: su presión de vapor es adecuada para estudiar la adsorción a través de la fase vapor; su acidez, muy débil, lo debería hacer adecuado para detectar centros básicos fuertes; y la banda NH no debe interferir con la banda OH de los adsorbentes. Así, han caracterizado la basicidad de SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y MgO . Barthomeuf (47) ha utilizado este procedimiento para determinar la basicidad de zeolitas.

Paukshtis *et al.* (38,48,49) han propuesto para estudiar la basicidad de los sólidos, a la Espectroscopia FTIR de CDCl_3 adsorbido. El CDCl_3 puede servir para determinar la cantidad y fortaleza de los centros básicos, ya que forma enlaces de hidrógeno con las bases.

Recientemente, Rossi *et al.* (50) han caracterizado la basicidad superficial de óxidos mediante FTIR y microcalorimetría de hexafluoroisopropanol ($\text{pK}_a=9.3$), y Li *et al.* (51) han propuesto una nueva molécula (el éster trimetílico del ácido bórico) para caracterizar las propiedades básicas de tipo Lewis en óxidos metálicos.

E) DETERMINACION DE LA ACIDEZ SUPERFICIAL MEDIANTE REACCIONES MODELO.

El empleo de reacciones modelo o reacciones tipo permite conocer datos muy significativos relacionados con la acidez y basicidad de sólidos. Circunscribiéndonos a la acidez podemos sacar conclusiones acerca de:

1.- Número de centros ácidos a partir de datos cinéticos.

La aproximación más relevante para la determinación de la acidez superficial es a partir de las velocidades de una reacción, catalizada por ácidos, relativamente simple.

La justificación teórica para esta aproximación está basada en la relación de Arrhenius

$$r = A e^{-E/RT}$$

donde r es la velocidad de reacción, A es el factor de frecuencia, y E la energía de activación para una reacción catalizada por ácidos adecuada. Bajo condiciones apropiadas, A sería directamente proporcional a la concentración de centros ácidos y E incluiría un término de energía, que representa la fortaleza ácida. Si las cinéticas son suficientemente simples, el número absoluto de centros activos por unidad de área puede ser calculado del factor de frecuencia, a partir de la teoría de velocidades absolutas (52). Por ejemplo, la velocidad r de una reacción unimolecular catalizada por ácidos, que exhibe una cinética de orden cero puede ser dada por

$$r = C_s (kT/h) e^{-E/RT}$$

donde C_s es la concentración de centros activos (número por unidad de área), k es la constante de Boltzmann, y h la constante de Planck. Combinando las ecuaciones anteriores se obtiene

$$C_s = hA/kT$$

por lo que la concentración absoluta de centros ácidos puede calcularse.

Las reacciones modelo utilizadas para la valoración de los centros ácidos y/o básicos de un catalizador deben cumplir una serie de requisitos fundamentales (53). A saber:

- Su velocidad inicial debe poderse medir con precisión.
- La desactivación debe ser lenta.
- El número de procesos secundarios debe ser limitado o nulo.
- Las reacciones deben ser catalizadas por un solo tipo de centros.

Existen en la bibliografía numerosos trabajos al respecto (6,9,10,42,53).

2.- Número y fortaleza de los centros ácidos por valoraciones catalíticas.

Consiste en la determinación de la cantidad de base requerida para inhibir la actividad catalítica para una reacción modelo. A partir de las representaciones de la actividad respecto a la cantidad de base añadida, el número de centros ácidos se obtiene de la cantidad "umbral" de base requerida para eliminar la actividad catalítica; la fortaleza ácida se obtiene de la pendiente de la curva de valoración. Este método se denomina valoración catalítica.

Una técnica simple y sencilla para llevar a cabo las valoraciones catalíticas se basa en el uso de reactores de pulsos (54,55). Consiste en la adición alternada de pequeños pulsos de un reactante adecuado (ej. cumeno) y de una base fuerte (ej. quinoleína) en un gas portador inerte que fluye a través del catalizador. La conversión de reactante se mide por cromatografía gas-líquido. En muchos casos la amina puede adsorberse también en centros no activos. La efectividad del envenenamiento para una amina dada puede incrementarse alargando el intervalo de tiempo entre pulsos o aumentando la temperatura de la muestra, durante unos minutos después de cada pulso.

Goldstein y Morgan (56) aplicaron una técnica de flujo en la cual el reactante (cumeno) y el reactivo básico (quinoleína) en baja concentración pasaban, continuamente, sobre el catalizador, a una temperatura de reacción adecuada, mientras se monitorizaba la conversión del craqueo en función del tiempo.

A pesar de todo, una considerable fracción de la amina puede permanecer coordinativamente enlazada a centros ácidos de Lewis. Sin embargo, puede aprovecharse el hecho de que la reacción de una amina con los centros ácidos de Brönsted o de Lewis depende de la estructura de la amina. Así, la 2,6-dimetilpiridina es más selectiva para la determinación de la acidez de Brönsted que una amina no impedida como la piridina (43,57).

Entre las reacciones "test" más empleadas se encuentra la deshidratación de alcoholes. Berteau *et al.* (58-60) han utilizado la deshidratación de 1-butanol para caracterizar las propiedades ácido-básicas de sílice-alúminas y alúminas modificadas. Berteau *et al.* (61) han estudiado las propiedades ácido-básicas de alúminas modificadas mediante la reacción test de deshidratación de 4-metil-pentan-2-ol, desarrollada por Damon *et al.* (62,63). Existen excelentes

monografías (53,64-66).

En el Departamento de Química Orgánica de la Universidad de Córdoba se ha utilizado reacciones modelo, como la deshidratación de alcoholes, isomerización de esqueleto del ciclohexeno, craqueo del cumeno, etc.

F) OTROS METODOS

Además de los métodos descritos anteriormente, se han utilizado algunos otros en la determinación de las propiedades ácido-básicas en los catalizadores sólidos como, por ejemplo, la determinación de calores de inmersión y adsorción (67-70), y diversas técnicas espectroscópicas como la resonancia spin-electrón (71,72), espectroscopia UV (73,74) o espectroscopia fotoacústica (75,76). Pero, entre todos estos métodos, el que presenta, probablemente, las mejores perspectivas consiste en la aplicación de la Resonancia Magnética Nuclear.

El uso de la RMN en la caracterización de las propiedades ácido-básicas de sólidos presenta algunas ventajas sobre los métodos clásicos. Aunque la espectroscopía IR ha permitido diferenciar entre los centros ácidos de Brönsted y de Lewis, sin embargo, presenta una elevada complicación en cuanto a la cuantificación de estos centros. La RMN permite distinguir entre diferentes tipos de centros ácidos, cuantificarlos e incluso determinar su acidez relativa. Además es la única técnica capaz de dar información de la dinámica de moléculas adsorbidas en diferentes centros superficiales (intercambios químicos, difusión). En estos estudios se han empleado diferentes técnicas de RMN como, por ejemplo, ¹HRMN de piridina y tiofeno adsorbidos en alúminas modificadas (78), ¹HRMN MAS de la interacción de amoníaco con centros de Brönsted en zeolita Y (79), y ¹³CRMN y ¹⁵NRMN con polarización cruzada y ángulo mágico (CP/MAS) de aminas adsorbidas, principalmente piridina, en sílice y alúmina (80-84), etc.

Recientemente, están apareciendo revisiones sobre las posibilidades de la técnica de RMN de alta resolución en el estudio de los centros activos de catalizadores (85-87). Entre dichas posibilidades se encuentra la determinación de las características ácido-básicas de los mismos. A veces, la RMN se combina con otras técnicas como la Espectroscopia IR, correlacionando los resultados obtenidos con ambas técnicas (88).

Otras técnicas empleadas en la caracterización ácido-básica de catalizadores sólidos son la de luminiscencia e IR (89), la Espectroscopia de Anihilación de Positrones (90), la Cromatografía de Fase Reversa a Dilución Infinita (91,92) y la técnica XPS bien sola (93,94) o combinada con otras, como la Desorción a Temperatura Programada (95). El XPS se emplea, fundamentalmente, al estudio ácido-básico de materiales zeolíticos.

Finalmente, hemos de destacar que paralelamente a estos estudios prácticos de las características ácido-básicas de los catalizadores sólidos, se desarrolla otro no menos interesante sobre cálculos de mecánica cuántica y orbitales moleculares sobre dichas características. A título de ejemplo, citaremos la revisión de Zhidomirov y Kazansky (96) y las investigaciones de Corma

et al. (97). Estos últimos, en el campo de las zeolitas.

IV.3.3.2.2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

IV.3.3.2.2.1. INTRODUCCION

Para la determinación de la acidez y basicidad superficiales de los sólidos se ha utilizado un método basado en la determinación de las isothermas de retención de diferentes agentes valorantes sobre la superficie de los mismos.

Para disoluciones suficientemente diluidas, en las que el soluto se comporta como un gas (no presenta asociaciones moleculares cuando se utilizan disolventes inertes), el proceso de adsorción química sobre la superficie de un sólido puede tratarse como el de la adsorción de gases a baja presión. En estos casos, es posible aplicar una isoterma del tipo Langmuir, sustituyendo P (presión del gas) por C (concentración de agente valorante).

Este procedimiento se basa en la determinación espectrofotométrica, a una temperatura dada, de la cantidad de agente valorante retenida por los centros ácidos o básicos del sólido, a partir de la diferencia de concentración de agente valorante en la disolución, antes y después de entrar en contacto con el sólido.

Según lo expuesto anteriormente, para disoluciones diluidas puede expresarse:

$$\frac{C}{X} = \frac{1}{X_m b} + \frac{C}{X_m}$$

siendo:

C, concentración molar del agente valorante en la disolución, en equilibrio con el adsorbido en el sólido.

X, cantidad de agente valorante adsorbido por gramo de sólido.

b, constante característica de Langmuir.

X_m, cantidad de agente valorante adsorbido, en monocapa, por gramo de sólido. Se obtiene de la pendiente, al representar C/X frente a C.

bX_m, constante de equilibrio de la interacción valorante-centro activo. Se obtiene a partir de la ordenada en el origen de la misma representación.

Así pues, el valor de X_m es una medida de la acidez o basicidad (dependiendo de la naturaleza del agente valorante, básico o ácido, respectivamente) y puede obtenerse a partir de la asíntota de la isoterma, cuando se alcanza un valor constante en la representación de C/X frente a C.

Para evaluar la distribución de la fortaleza ácida o básica de los centros, es aconsejable emplear agentes valorantes con diferentes valores de pK_a.

IV.3.3.2.2.2. METODO OPERATORIO

Para la realización de las medidas se ha determinado, en primer lugar, la longitud de onda de máxima absorción para los reactivos utilizados como agentes valorantes, así como el intervalo de concentraciones en que se cumple la ley de Beer, empleada, posteriormente, para la determinación de las concentraciones de los mismos.

Los agentes valorantes empleados han sido ciclohexilamina, en ciclohexano, para centros ácidos y fenol, en el mismo disolvente, para centros básicos. Ambos reactivos presentan una buena absorción en el UV para poder ser determinada su concentración, utilizando esta técnica.

Los valores de $\lambda_{\text{máx}}$, ϵ y el intervalo de concentraciones en que se cumple la ley de Beer para cada agente valorante se dan en la tabla IV.3.3.2.1.

Tabla IV.3.3.2.1. Datos característicos de los agentes valorantes empleados.

| Reactivo valorante | $\lambda_{\text{máx}}$ (nm) | pKa | ϵ (L/mol cm) | Interv. conc. (mol/L) |
|--------------------|-----------------------------|------|-----------------------|--|
| Ciclohexilamina | 226.0 | 10.6 | 208.6 | $1.2 \cdot 10^{-4}$ - $17.2 \cdot 10^{-4}$ |
| Fenol | 271.6 | 9.9 | 1849.7 | $2.1 \cdot 10^{-5}$ - $43.0 \cdot 10^{-5}$ |

La metodología anterior puede ser simplificada. Estos dos reactivos han sido ampliamente estudiados en trabajos anteriores y el cumplimiento de la isoterma de Langmuir para sólidos similares es sobradamente conocido. Por otro lado, las medidas de concentración realizadas sobre la parte asintótica de la isoterma, están dentro del intervalo de cumplimiento de la ley de Beer.

Por todo ello, hemos realizado las medidas de acidez y basicidad de forma puntual, eligiendo cantidades de sólido y concentraciones de agente valorante que garanticen obtener valores situados en la parte asintótica de la isoterma.

De esta forma el método se simplifica a una sola medida reduciendo, obviamente, el tiempo de la determinación. Para mayor seguridad, en nuestro caso, hemos realizado dos medidas puntuales con diferentes cantidades de sólido, obteniéndose una buena concordancia entre los resultados encontrados. Los valores de X_m que se dan son valores medios entre estas dos experiencias.

Descripción de una experiencia

Se pesan entre 0.05 y 0.30 g de sólido, se colocan en un matraz de 25 mL; se vierten 8 mL de una disolución de ciclohexilamina, en ciclohexano, de una determinada absorbancia inicial y se mantiene en agitación durante 1 h. A continuación se deja reposar el sólido y se toman 3 mL de la disolución sobrenadante para llenar una cubeta del espectrofotómetro, poniendo en la de

referencia ciclohexano. Se toma la lectura de absorbancia y se calcula la cantidad absorbida por el sólido sustituyendo en la siguiente expresión:

$$X(\text{mol/g}_{\text{sólido}}) = \frac{\text{Abs. inicial} - \text{Abs. final}}{\epsilon}$$

En el caso de la valoración con fenol se procede de idéntica forma.

IV.3.3.2.3. RESULTADOS

IV.3.3.2.3.1. ORTOFOSFATOS DE MAGNESIO

En la tabla IV.3.3.2.2 se muestran los valores de acidez y basicidad obtenidos para un ortofosfato de magnesio comercial, denominado MgP_C , y en la tabla IV.3.3.2.3 los obtenidos para el ortofosfato de magnesio sintetizado a partir de H_3PO_4 y $\text{Mg}(\text{OH})_2$, denominado $\text{MgP}(\text{OH},\text{H})$, ambos calcinados a varias temperaturas. Como puede deducirse de estos valores, para cualquier temperatura de calcinación, los valores de acidez son superiores a los de basicidad. Aunque los valores de acidez no varían demasiado con la temperatura de calcinación, sin embargo, parece producirse un máximo de acidez entre 773-923 K. Por otro lado, los valores entre el sólido comercial y el sintetizado no muestran apenas diferencias, aunque el sintetizado y calcinado a 923 K muestra aún acidez, que ya no posee el comercial calcinado a esa misma temperatura.

Tabla IV.3.3.2.2. Acidez y basicidad de un ortofosfato de magnesio comercial, MgP_C , calcinado a varias temperaturas.

| $T_{\text{calc.}}$ (K) | Acidez ($\mu\text{mol g}^{-1}$) | Basicidad ($\mu\text{mol g}^{-1}$) |
|------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|
| 393 | 21 | 3 |
| 623 | 21 | 9 |
| 773 | 24 | 6 |
| 923 | - | 6 |
| 1073 | - | 3 |

Tabla IV.3.3.2.3. Acidez y basicidad del catalizador $\text{MgP}(\text{OH},\text{H})$ calcinado a varias temperaturas.

| $T_{\text{calc.}}$ (K) | Acidez ($\mu\text{mol g}^{-1}$) | Basicidad ($\mu\text{mol g}^{-1}$) |
|------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|
| 473 | 14 | - |
| 573 | 21 | - |
| 673 | 17 | - |
| 773 | 27 | 9 |
| 923 | 32 | 6 |

En las figuras IV.3.3.2.4 y IV.3.3.2.5 se dan los valores obtenidos para los sólidos sintetizados empleando ácido fosfórico como fuente de fósforo para los ortofosfatos, y en las figuras IV.3.3.2.6 y IV.3.3.2.7 los mismos sólidos pero tratados con carbonato sódico. En general, se observa que en los sólidos no lavados los valores obtenidos, tanto de acidez como de basicidad, son del orden de los discutidos para los sólidos anteriores. Los razonamientos son, por tanto, análogos. Puede, sin embargo, deducirse de los datos de las tablas que los valores de acidez obtenidos para los sólidos sintetizados a partir de nitrato de magnesio son inferiores que para los sintetizados a partir de cloruro de magnesio. Por otro lado, el tratamiento de lavado con alcohol isopropílico no produce cambios notables en los valores de estas propiedades, aunque en alguno de los casos produce un ligero aumento de la acidez. Es, no obstante, el tratamiento de lavado con agua el que produce una mayor variación de las propiedades químico-superficiales produciéndose, en todos los casos, un aumento importantísimo tanto de la acidez como de la basicidad, el cual va acompañado, como ya se ha visto, de un aumento de la superficie específica. Esto podría estar relacionado con gran cantidad de efectos que tienen lugar durante el proceso de lavado, produciéndose, en definitiva, un aumento en el grado de hidroxilación de la superficie, como puede deducirse de la Espectroscopia Infrarroja. Esto determina un aumento tanto del número de centros ácidos como básicos de tipo Brönsted.

Tabla IV.3.3.2.4. Acidez y basicidad de los catalizadores obtenidos con cloruro de magnesio y ácido fosfórico, calcinados a 773 K.

| Catalizador | Acidez ($\mu\text{mol g}^{-1}$) | Basicidad ($\mu\text{mol g}^{-1}$) |
|-------------|-----------------------------------|--------------------------------------|
| MgP(Cl,H) | 23 | 11 |
| MgP(Cl,H,i) | 34 | 12 |
| MgP(Cl,H,l) | 83 | 44 |

Tabla IV.3.3.2.5. Acidez y basicidad de los catalizadores obtenidos con nitrato de magnesio y ácido fosfórico, calcinados a 773 K.

| Catalizador | Acidez ($\mu\text{mol g}^{-1}$) | Basicidad ($\mu\text{mol g}^{-1}$) |
|-------------|-----------------------------------|--------------------------------------|
| MgP(N,H) | 18 | 13 |
| MgP(N,H,i) | 16 | 8 |
| MgP(N,H,l) | 70 | 45 |

Tabla IV.3.3.2.6. Acidez y basicidad de los catalizadores obtenidos con cloruro de magnesio y ácido fosfórico, tratados con carbonato sódico y calcinados a 773 K.

| Catalizador | Acidez ($\mu\text{mol g}^{-1}$) | Basicidad ($\mu\text{mol g}^{-1}$) |
|----------------|-----------------------------------|--------------------------------------|
| MgP(Cl,H,IC) | 23 | 14 |
| MgP(Cl,H,IC,i) | 32 | 14 |
| MgP(Cl,H,IC,l) | 51 | 25 |

Tabla IV.3.3.2.7. Acidez y basicidad de los catalizadores obtenidos con nitrato de magnesio y ácido fosfórico, tratados con carbonato sódico y calcinados a 773 K.

| Catalizador | Acidez ($\mu\text{mol g}^{-1}$) | Basicidad ($\mu\text{mol g}^{-1}$) |
|---------------|-----------------------------------|--------------------------------------|
| MgP(N,H,IC) | - | 8 |
| MgP(N,H,IC,i) | 14 | 8 |
| MgP(N,H,IC,l) | 70 | 38 |

Los datos obtenidos para algunos de los sólidos sintetizados a partir de fosfato bisódico como fuente de fosfato, los más utilizados en procesos catalizados, se dan en la figura IV.3.3.2.8. De los datos expuestos se desprenden similares conclusiones a las ya discutidas, es decir, menor acidez de los sólidos sintetizados a partir de nitrato, respecto de los sintetizados a partir de cloruro, y aumento de la acidez al lavar con agua el catalizador. El tratamiento de digestión con carbonato sódico da lugar a un sólido de baja acidez y basicidad. El tratamiento de lavado de este sólido, una vez calcinado, también ha dado lugar a un aumento de la acidez y basicidad.

La impregnación del ortofosfato de magnesio comercial, MgP_C , con carbonato sódico origina un descenso de la acidez y de la basicidad, aunque menos apreciable en este último caso, como puede verse en los valores que aparecen en la tabla IV.3.3.2.9.

Tabla IV.3.3.2.8. Acidez y basicidad de ortofosfatos de magnesio sintetizados a partir de Na_2HPO_4 .

| Catalizador | $T_{\text{calc.}}$ (K) | Acidez ($\mu\text{mol g}^{-1}$) | Basicidad ($\mu\text{mol g}^{-1}$) |
|---|------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|
| $\text{MgP}(\text{Cl}, \text{Na})$ | 673 | 60 | 13 |
| | 773 | 61 | 20 |
| $\text{NaMgP}(\text{Cl}, \text{Na}, \Delta\text{C})$ | 673 | 11 | 9 |
| | 773 | 12 | 5 |
| $\text{NaMgP}(\text{Cl}, \text{Na}, \Delta\text{C}, 773, \text{l})$ | 773 | 49 | 19 |
| $\text{MgP}(\text{N}, \text{Na})$ | 773 | 7 | 5 |
| $\text{MgP}(\text{N}, \text{Na}, \text{l})$ | 773 | 31 | 34 |

Tabla IV.3.3.2.9. Acidez y basicidad de un ortofosfato de magnesio comercial, MgP_C , impregnado con varias cantidades de Na_2CO_3 y calcinado a 773 K.

| Contenido de Na_2CO_3 (% en peso) | Acidez ($\mu\text{mol g}^{-1}$) | Basicidad ($\mu\text{mol g}^{-1}$) |
|--|-----------------------------------|--------------------------------------|
| 0 | 24 | 6 |
| 1 | 24 | 5 |
| 5 | 17 | 5 |
| 10 | 15 | 4 |

En la tabla IV.3.3.2.10 se dan los valores de acidez y basicidad para los ortofosfatos de magnesio sintetizados por precipitación con Na_2CO_3 . De los datos obtenidos se deduce que los ortofosfatos sintetizados de esta forma son los que poseen mayor acidez, muy superior a la encontrada para el resto de ortofosfatos, y también una alta basicidad comparable a la de los ortofosfatos más básicos. Estos son, de los ortofosfatos de magnesio estudiados, los que presentan un mayor número de centros ácidos y básicos superficiales, así como una mayor superficie específica (ver sección IV.3.3.1.3). De nuevo, volvemos a apreciar en estos sólidos un aumento considerable de la acidez y basicidad por el tratamiento de lavado.

Tabla IV.3.3.2.10. Acidez y basicidad de ortofosfatos de magnesio obtenidos por precipitación con Na_2CO_3 , calcinados a 773 K.

| Catalizador | Acidez ($\mu\text{mol g}^{-1}$) | Basicidad ($\mu\text{mol g}^{-1}$) |
|-----------------|-----------------------------------|--------------------------------------|
| MgP(Cl,H,C) | 78 | 28 |
| MgP(Cl,H,C,l) | 134 | 40 |
| MgP(Cl,H,C,pH7) | 116 | 33 |

IV.3.3.2.3.2. PIROFOSFATOS DE MAGNESIO

En la tabla IV.3.3.2.11 se dan los resultados encontrados para el ortofosfato ácido de magnesio comercial, MgPP_C , calcinado a varias temperaturas. Como se comprobó mediante difracción de rayos X, una vez calcinado, el sólido se transforma en pirofosfato de magnesio (ver sección IV.1.1.3 de esta Memoria). Presenta unos valores de basicidad bastante bajos y unos valores de acidez superiores a los del ortofosfato comercial, presentando un máximo en esta propiedad a 773 K.

Tabla IV.3.3.2.11. Acidez y basicidad de pirofosfatos de magnesio comerciales, MgPP_C , calcinados a varias temperaturas.

| $T_{\text{calc.}}$ (K) | Acidez ($\mu\text{mol g}^{-1}$) | Basicidad ($\mu\text{mol g}^{-1}$) |
|------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|
| 393 | 7 | 3 |
| 623 | 10 | 3 |
| 773 | 51 | 9 |
| 923 | 39 | 12 |
| 1073 | 8 | 4 |

En la figura IV.3.3.2.12 se muestran los resultados obtenidos para dos pirofosfatos de magnesio sintetizados por diferentes métodos. Los datos corroboran las afirmaciones realizadas para el sólido comercial. El sólido denominado $\text{MgPP}(\text{OH},\text{H})$ presenta valores de acidez ligeramente superiores a los del comercial.

Tabla IV.3.3.2.12. Acidez y basicidad de pirofosfatos de magnesio sintetizados.

| Catalizador | $T_{\text{calc.}}$ (K) | Acidez ($\mu\text{mol g}^{-1}$) | Basicidad ($\mu\text{mol g}^{-1}$) |
|---|------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|
| $\text{MgPP}(\text{OH},\text{H})$ | 773 | 60 | 9 |
| | 923 | 53 | 12 |
| $\text{MgPP}(\text{Cl},\text{H},\text{NH}_3)$ | 923 | 34 | 5 |

En cuanto al sólido obtenido a partir de $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y NaOH , denominado $\text{MgP}(\text{MgHP},\text{Na})$, cuya estructura se discutió en la sección de rayos X, se ha obtenido una acidez de $52 \mu\text{mol g}^{-1}$ y una basicidad de $25 \mu\text{mol g}^{-1}$. Con respecto al pirofosfato presenta también una elevada acidez y una mayor basicidad.

IV.3.3.2.3.3. OXIDOS DE MAGNESIO

En la tabla IV.3.3.2.13 se dan los valores de acidez y basicidad para un hidróxido de magnesio comercial calcinado a varias temperaturas. Los sólidos calcinados a 773 y 923 K presentan un elevado número de centros superficiales, consecuencia de su alta superficie específica. Debe destacarse la elevada basicidad de estos sólidos, sobre todo, en el calcinado a 773 K. Cuando el sólido se calcina a 1073 K se produce una considerable disminución de los centros superficiales, reflejo de la importante pérdida de superficie que se produce. Hemos de recordar aquí que la transformación de hidróxido a óxido de magnesio se empieza a producir a partir de, aproximadamente, 660 K. La proporción de óxido de magnesio es tanto mayor cuanto mayor es la temperatura de calcinación.

Tabla IV.3.3.2.13. Acidez y basicidad de un hidróxido de magnesio calcinado a varias temperaturas.

| $T_{\text{calc.}}$ (K) | Acidez ($\mu\text{mol g}^{-1}$) | Basicidad ($\mu\text{mol g}^{-1}$) |
|------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|
| 623 | 15 | 21 |
| 773 | 123 | 254 |
| 923 | 100 | 117 |
| 1073 | 39 | 27 |

El óxido de magnesio está considerado, sobre todo, como un óxido fuertemente básico, en virtud de la presencia de iones O^{2-} superficiales capaces de aceptar protones, aunque una acidez débil de tipo Lewis se ha atribuido a iones Mg^{2+} (98).

Los valores de acidez y basicidad para el óxido de magnesio sintetizado, MgO_s , aparecen en la tabla IV.3.3.2.14. Los valores obtenidos son mucho menores que los del sólido comercial. También los valores de superficie son muy inferiores. Los valores de acidez son muy bajos presentando, fundamentalmente, centros básicos en superficie.

Tabla IV.3.3.2.14. Acidez y basicidad del óxido de magnesio MgO_s a dos temperaturas de calcinación.

| $T_{\text{calc.}}$ (K) | Acidez ($\mu\text{mol g}^{-1}$) | Basicidad ($\mu\text{mol g}^{-1}$) |
|------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|
| 673 | 4 | 39 |
| 773 | - | 51 |

IV.3.3.2.3.4. SISTEMAS A BASE DE ORTOFOSFATO Y OXIDO DE MAGNESIO

En las tablas IV.3.3.2.15 y IV.3.3.2.16 se dan los resultados de acidez y basicidad para los sistemas sintetizados.

Tabla IV.3.3.2.15. Acidez y basicidad de sistemas ortofosfato-óxido de magnesio obtenidos a partir de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y H_3PO_4 , calcinados a 773 K.

| Catalizador | Acidez ($\mu\text{mol g}^{-1}$) | Basicidad ($\mu\text{mol g}^{-1}$) |
|--------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|
| MgO_C | 123 | 254 |
| $\text{MgO}^{75}\text{P}^{25}$ | 103 | 178 |
| $\text{MgO}^{50}\text{P}^{50}$ | 77 | 73 |
| $\text{MgO}^{25}\text{P}^{75}$ | 93 | 41 |

Tabla IV.3.3.2.16. Acidez y basicidad de sistemas ortofosfato-óxido de magnesio, obtenidos a partir de carbonato básico de magnesio y H_3PO_4 , calcinados a 773 K.

| Catalizador | Acidez ($\mu\text{mol g}^{-1}$) | Basicidad ($\mu\text{mol g}^{-1}$) |
|---------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|
| CARBAS | 71 | 129 |
| $\text{CMgO}^{75}\text{P}^{25}$ | 77 | 112 |
| $\text{CMgO}^{50}\text{P}^{50}$ | 103 | 85 |
| $\text{CMgO}^{25}\text{P}^{75}$ | 86 | 42 |

Todos los sistemas sintetizados presentan excelentes propiedades químico-superficiales. Existe una disminución en la basicidad a medida que aumenta la relación de ortofosfato de magnesio a óxido de magnesio. Sin embargo, no existe correlación clara entre la relación de ambos componentes y la acidez calculada por valoración con ciclohexilamina. No obstante, modificando la relación $\text{MgO}/\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ pueden conseguirse diferentes relaciones entre acidez y basicidad.

En la tabla IV.3.3.2.17 se muestran los resultados obtenidos en las valoraciones de los sistemas obtenidos por digestión de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ con Na_2HPO_4 . Comparando sólidos con diferente relación $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ se observa que tanto la acidez como la basicidad se incrementan conforme lo hace dicha relación. Por otro lado, el proceso de lavado conduce a un aumento de las propiedades ácidas y básicas de los sólidos.

Tabla.IV.3.3.2.17. Acidez y basicidad de sistemas ortofosfato-óxido de magnesio, obtenidos a partir de Mg(OH)_2 y Na_2HPO_4 , calcinados a 773 K.

| Catalizador | Acidez ($\mu\text{mol g}^{-1}$) | Basicidad ($\mu\text{mol g}^{-1}$) |
|----------------|-----------------------------------|--------------------------------------|
| MgOP1(OH,Na) | 49 | 26 |
| MgOP1(OH,Na,l) | 88 | 77 |
| MgOP2(OH,Na) | 72 | 69 |
| MgOP2(OH,Na,l) | 104 | 105 |

IV.3.3.2.3.5. ORTOFOSFATOS DE ZINC Y OXIDOS DE ZINC

La determinación de la acidez y basicidad para estos sólidos ha sido realizada según se describió anteriormente. La acidez frente a ciclohexilamina es prácticamente nula ($<0.1 \mu\text{mol g}^{-1}$), y la basicidad frente a fenol es 1.5, 5.2, 14.1 y 4.0 para los sólidos ZnP, NaZnP, ZnO_s y ZnO_c , respectivamente. La escasa población de centros superficiales determinados puede deberse a la pequeña superficie que presentan los sólidos estudiados.

En nuestro Grupo de Investigación se ha puesto a punto este procedimiento de valoración no sólo para los agentes empleados en esta Memoria sino para otros muchos, con diferente finalidad. Así, se han empleado en la determinación de la acidez: ciclohexilamina, piridina y 2,6-dimetilpiridina (estos dos últimos permiten diferenciar centros ácidos de Brönsted y Lewis), entre otros. Para la determinación de la basicidad se han empleado fenol y ácidos acrílico y benzoico. En la valoración de centros oxidantes se ha usado fenotiazina y 2,4-dinitrobenceno y para centros reductores, tetracianoetileno.

Algunos de los sólidos sintetizados en esta Memoria han sido también valorados con fenotiazina, destacándose los elevados valores encontrados para los óxidos de magnesio, en relación a los ortofosfatos de magnesio (99,100).

IV.3.3.2.4. BIBLIOGRAFIA

1. Sinisterra, J. V., García-Raso, A., Cabello, J. A., y Marinas, J. M., *Synthesis* 502 (1984).
2. Aguilera, A., Alcántara, A. R., Marinas, J. M., y Sinisterra, J. V., *Can. J. Chem.* **65**, 1165 (1987).
3. Sinisterra, J. V., Moulongui, Z., Delmas, M., y Gaset, A., *Synthesis* 1097 (1985).
4. Sinisterra, J. V., Alcántara, A. R., y Marinas, J. M., *J. Colloid Interface Sci.* **115**, 520 (1987).
5. Iglesias, M., Marinas, J. M., y Sinisterra, J. V., *Tetrahedron* **43**, 2335 (1987).
6. Tanabe, K., "Solid Acids and Bases". Academic Press, New York, 1970.
7. Walling, G., *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 1164 (1950).
8. Flockhart, B. D., y Pink, R. C., *J. Catal.* **8**, 293 (1967).
9. Goldstein, M. S., en "Experimental Methods in Catalytic Research" (R. B. Anderson, Ed.), p. 361. Academic Press, New York, 1968.
10. Forni, F., *Catal. Rev.* **8**, 69 (1973).
11. Olah, G. A., "Friedel-Crafts Chemistry", p. 43. Willey, New York, 1973.
12. Ryland, L. B., Tamele, W. W., y Wilson, J. N., *Catalysis* **7**, (1960).
13. Brunelle, J. P., *Pure and Appl. Chem.* **50**, 1211 (1978).
14. Hammett, L. P., y Deyrup, A. J., *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 2721 (1932).
15. Hammett, L. P., "Physical Organic Chemistry", p. 251. McGraw-Hill, New York, 1940.
16. Brown, H. C., y Johanneson, R. B., *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 16 (1953).
17. Brown, H. C., y Kanner, B., *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 3865 (1953).
18. Leftin, H. P., y Hobson, M. C., Jr., *Adv. Catal.* **14**, 115 (1963).
19. Kotsarenko, N. S., Karakchiev, L. G., y Dzisko, V. A., *Kinet. Katal.* **9**, 158 (1968).
20. Drushel, H. V., y Sommers, A. L., *Anal. Chem.* **38**, 1723 (1966).
21. Tamele, M. W., Ryland, L. B., Rampino, L., y Schlaffer, W. G., *World Pet. Congr., Proc. 3rd* **4**, 98 (1951).
22. Parry, E. P., *J. Catal.* **2**, 371 (1963).
23. Johnson, O., *J. Phys. Chem.* **59**, 827 (1955).
24. Hirschler, A. E., *J. Catal.* **2**, 428 (1963).
25. Gold, V., y Hawes, B. W. V., *J. Chem. Soc.* 2102 (1951).
26. Newman, M. S., y Deno, N. C., *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 3644 (1951).
27. Deno, N. C., Berkheimer, H. E., Evans, W. L., y Peterson, H. J., *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 2344 (1959).
28. Mills, G. A., Boedeker, E. R., y Oblad, A. G., *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 1554 (1950).
29. Clark, A., Holm, V. C. F., y Blackburn, D. M., *J. Catal.* **1**, 244 (1962).
30. Mapes, J. E., y Eischens, R. P., *J. Phys. Chem.* **58**, 1059 (1954).
31. Basila, M. R., y Kantner, T. R., *J. Phys. Chem.* **71**, 4667 (1967).

32. Philipp, R., Omata, K., Aoki, A., y Fujimoto, K., *J. Catal.* **134**, 422 (1992).
33. Aramendía, M. A., Borau, V., Jiménez C., Marinas, J. M., Porras, A., y Urbano, F. J., *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **8**, 599 (1994).
34. Aramendía, M. A., Borau, V., Jiménez C., Marinas, J. M., Porras, A., y Urbano, F. J., *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **9**, 193 (1995).
35. Eischens, R. P., y Pliskin, W. A., *Adv. Catal.* **10**, 1 (1958).
36. Little, L. H., "Infrared Spectra of Adsorbed Species". Academic Press, New York, 1966.
37. Hair, M. L., "Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry". Marcel Dekker, New York, 1967.
38. Paukshtis, E. A., y Yurchenko, E. N., *Russian Chem. Rev.* **52**, 242 (1983).
39. Basila, M. R., y Kantner, T. R., *J. Phys. Chem.* **70**, 1681 (1966).
40. Hughes, T. R., y White, H. M., *J. Phys. Chem.* **71**, 2192 (1967).
41. Ward, J. W., *J. Catal.* **11**, 271 (1968).
42. Ward, J. W., y Hansford, R. C., *J. Catal.* **13**, 154 (1969).
43. Jacobs, P. A., y Heylen, C. P., *J. Catal.* **34**, 267 (1974).
44. Scokart, P. O., y Rouxhet, P. G., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **76**, 1476 (1980).
45. Bellamy, L. J., y Hallam, H. E., *Trans Faraday Soc.* **54**, 1120 (1958).
46. Nozari, M. S., y Drago, R. S., *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 7086 (1970).
47. Barthomeuf, D., *J. Phys. Chem.* **88**, 42 (1984).
48. Paukshtis, E. A., Soltanov, P. I., Yurchenko, E. N., y Jiratova, K., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **47**, 2044 (1982).
49. Paukshtis, E. A., Kotsarenko, N. S., y Karakchiev, L. G., *React. Kinet. Catal. Lett.* **12**, 315 (1979).
50. Rossi, P. F., Busca, G., Lorenzelli, V., Lion, M., y Lavalley, J. C., *J. Catal.* **109**, 378 (1988).
51. Li, C., Fu, S., Zhang, H., y Xin, Q., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 17 (1994).
52. Glasstone, S., Laidler, K. J., y Eyring, H., "Theory of Rate Processes", p. 376. McGraw-Hill, New York, 1941.
53. "Catalysis by Acids and Bases" (B. Imelik, C. Naccache, G. Coudurier, Y. Ben Taarit y J. C. Vedrine, Eds.), p. 283. Elsevier, Amsterdam, 1985.
54. Turkevich, J., Nozaki, F., y Stamires, D., *Proc. Int. Congr. Catal. 3rd, Amsterdam, 1964* **1**, 586 (1965).
55. Boreskova, E. G., Topchieva, K. V., y Piguzowa, L. I., *Kinet. Katal.* **5**, 903 (1964).
56. Goldstein, M. S., y Morgan, T. R., *J. Catal.* **16**, 232 (1970).
57. Benesi, H. A., *J. Catal.* **28**, 176 (1973).
58. Berteau, P., Ceckiewicz, S., y Delmon, B., *Appl. Catal.* **31**, 361 (1987).
59. Berteau, P., y Delmon, B., *Catal. Today* **5**, 121 (1989).
60. Berteau, P., y Delmon, B., *Appl. Catal.* **70**, 307 (1991).

61. Berteau, P., Kellens, M.-A., y Delmon, B., *J. Chem. Soc., Faraday Trans I* **87**, 1425 (1991).
62. Damon, J. P., Bonnier, J. M., y Delmon, B., *J. Colloid Interface Sci.* **55**, 381 (1976).
63. Damon, J. P., Delmon, B., y Bonnier, J. M., *J. Chem. Soc., Faraday Trans I* **73**, 372 (1977).
64. Bourdillon, G., Gueguen, C., y Guisnet, M., *Appl. Catal.* **61**, 123 (1990).
65. Guisnet, M., *Acc. Chem. Res.* **23**, 392 (1990).
66. Lauron-Pernot, H., Luck, F., y Popa, J. M., *Appl. Catal.* **78**, 213 (1991).
67. Pines, H., y Haag, W. O., *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 2471 (1960).
68. Clark, A., Holm, V. C. F., y Blackburn, D. M., *J. Catal.* **1**, 244 (1962).
69. Kevorkian, V., y Steiner, R. O., *J. Phys. Chem.* **67**, 545 (1963).
70. Kadry, A., y Gheit, A., *J. Catal.* **113**, 490 (1988).
71. Vedrine, J. C., Auroux, A., Bolis, V., Dejaifve, P., Naccache, C., Wierzchowski, P., Derouane, E. G., Nagy, J. B., Nilson, J. P., Van Hoff, J. H. C., Van den Berg, J. P., y Wolthuizen, J., *J. Catal.* **59**, 248 (1979).
72. Coster, D. J., Bendada, A., Chen, F. R., y Fripiat, J. J., *J. Catal.* **140**, 497 (1993).
73. Zaugg, H. E., y Schaffer, A. D., *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 1857 (1965).
74. Terenin, A. N., *Adv. Catal.* **15**, 227 (1964).
75. Mone, R., en "Preparation of Catalysts I" (B. Delmon, P. A. Jacobs y G. Poncelet, Eds.), p. 381. Elsevier, Amsterdam, 1976.
76. Riseman, S. M., Massoth, F. E., Dhar, G. M., y Eyring, E. M., *J. Phys. Chem.* **86**, 1760 (1982).
77. Sang, H., Chu, H. Y., y Lunsford, J. H., *Catal. Lett.* **26**, 235 (1994).
78. Petrakis, L., y Kiviat, F. E., *J. Phys. Chem.* **80**, 606 (1976).
79. Jacobs, W. P. J. H., de Haan, J. W., van de Ven, L. J. M., y van Santen, R. A., *J. Phys. Chem.* **97**, 10394 (1993).
80. Liang, S. H. C., y Gay, I. D., *J. Catal.* **66**, 294 (1980).
81. Dawson, W. H., Kaiser, S. W., Ellis, P. D., y Inners, R. R., *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 6780 (1981).
82. Ripmeester, J. A., *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 2925 (1983).
83. Maciel, G. E., Haw, J. F., Chuang, I.-S., Hawkins, B. L., Early, T. A., McKay, D. R., y Petrakis, L., *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 5529 (1983).
84. Haw, J. F., Chuang, I.-S., Hawkins, B. L., y Maciel, G. E., *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 7206 (1983).
85. Mastikhin, V. M., y Zumaraev, K. I., *J. Appl. Magn. Reson.* **2**, 232 (1990).
86. Mastikhin, V. M., *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **78**, 143 (1993).
87. Thomas, J. M., y Klinowsky, J., *Adv. Catal.* **33** (1985).
88. Gil, B., Broclawik, E., Datka, J., y Klinowsky, J., *J. Phys. Chem.* **98**, 930 (1994).

89. Shen, Y.-F., Suib, S. L., Deeba, M., y Koermer, G. S., *J. Catal.* **146**, 483 (1994).
90. Huang, W. F., Huang, D. C., y Tseng, P. K., *Catal. Lett.* **26**, 269 (1994).
91. Coutescu, C., Jagiello, J., y Schwarz, J. A., *J. Catal.* **131**, 433 (1991).
92. Chehimi, M. M., y Pigois-Landureau, E., *J. Mater. Chem.* **4**, 741 (1995).
93. Barr, T. L., *Zeolites* **10**, 760 (1990).
94. Casanassina, M., Darke-Ceretti, E., Etcheberry, A., y Aucouturier, A., *Appl. Surf. Sci.* **92**, 205 (1991).
95. Guimon, C., Zouiten, A., Boreave, A., Pfister-Guillouzo, G., Schulz, P., Fitoussi, F., y Quet, C., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **90**, 3461 (1994).
96. Zhidomirov, G. M., y Kazansky, V. B., *Adv. Catal.* **34**, 131 (1986).
97. Corma, A., Sastre, G., Viruela, R., y Zicovich-Wilson, C., *J. Catal.* **136**, 521 (1992).
98. Morrow, B. A., en "Studies in Surface Science and Catalysis" (J. L. G. Fierro, Ed.), Vol. 57A, p. A202. Elsevier, New York, 1990.
99. Romero, F. J., Tesina de Licenciatura, Córdoba, Junio, 1992.
100. Aramendía, M. A., Barrios, J., Borau, V., Jiménez, C., Marinas, J. M., Romero, F. J., Ruiz, J. R., y Urbano, F. J., en "Studies in Surface Science and Catalysis" (V. Cortés y S. Vic, Ed.), Vol. 82, p. 769. Elsevier, Amsterdam, 1994.

V. ACTIVIDAD CATALITICA

V. ACTIVIDAD CATALITICA

V.1. DESHIDRATAACION/DESHIDROGENACION DE ALCOHOLES

V.1.1. INTRODUCCION

Cuando se somete a un alcohol a la acción catalítica de un sólido se observan dos procesos importantes:

- a) Deshidratación para formar olefinas o éteres.
- b) Deshidrogenación intramolecular para formar un compuesto carbonílico.

En general, son dos procesos competitivos y el que se dé mayor o menor selectividad a uno de ellos depende de la naturaleza del alcohol (1) y de las propiedades superficiales del catalizador (2). Tanto uno como otro proceso suelen tener lugar en fase gaseosa, y la mayoría de los estudios realizados en este campo se orientan a conocer profundamente el mecanismo por el que se obtienen mayoritariamente productos de deshidratación o productos de deshidrogenación.

V.1.1.1. DESHIDRATAACION DE ALCOHOLES

La deshidratación de alcoholes, generalmente en fase gaseosa, ha sido estudiada sobre un gran número de catalizadores sólidos: sulfato cálcico (3), alúmina (4), alúmina fluorada (5) o alúmina modificada con amoníaco (6), sistemas de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (7,8), cromo-alúmina (9), diferentes sulfatos metálicos (10), óxidos metálicos (11), sistemas a base de óxidos de boro-alúmina (12), zeolitas (13,14), silicatos bifuncionales (15), diferentes fosfatos de calcio y bario (16), fosfatos de aluminio puros o modificados (2), fosfatos de hierro (17), de boro (18), carbones oxidados e intercambiados (19), cristales bimetálicos (20), óxidos mixtos con o sin fase metálica (21), etc. Asimismo, y sin pretender entrar en la abundante bibliografía que existe al respecto, indicaremos que las zeolitas (22,23) y otros materiales con acción tamiz, de carácter no zeolítico, también son utilizados como catalizadores de deshidratación de alcoholes, en fase gaseosa.

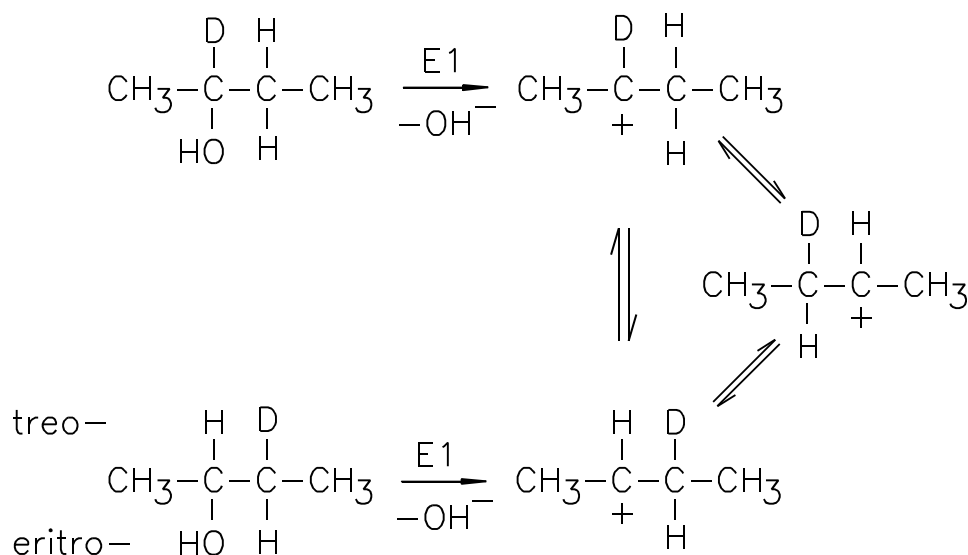
Una revisión del tema realizada por Sabatier (24) contempla muchos aspectos del proceso conocidos hasta 1965 y, otra posterior, realizada por Winterbottom (25), mejora la anterior introduciendo algunas características sobre la interacción sustrato-centro activo. En la actualidad el proceso sigue siendo estudiado y no dejan de aparecer nuevos aspectos del proceso.

Szabo (11), en una serie de óxidos metálicos, ha comprobado que la actividad para la deshidratación disminuye con el carácter iónico del enlace metal-oxígeno, mientras que la actividad para la deshidrogenación varía en sentido contrario.

fosfatos, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, BPO_4 , $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, CaHPO_4 y AlPO_4 , en un intervalo de temperaturas de 423 a 733 K (32). En los estudios realizados en la deshidratación de 1-butanol sobre estos sólidos se ha comprobado que en el caso de que se dé un mecanismo E2 puro se forma únicamente 1-buteno, mientras que si se forma 2-buteno es una prueba de la existencia de un mecanismo E1 (33-37). En general, el 1-butanol reacciona más lentamente que el 2-butanol, y para la misma conversión, existen entre uno y otro diferencias de temperatura de 100 K. Sin embargo, el porcentaje de mecanismo E1 decrece al hacerle la temperatura de reacción.

Los mismos efectos de participación de los mecanismos E1 y E2 se observan en la deshidratación de 2-butanol. Para la evaluación del porcentaje de participación de ambos mecanismos se ha operado con 2-butanol deuterado, 2-butanol-2- d_1 y 2-butanol-3- d_1 . Cuando se da un mecanismo en dos pasos (E1) la deshidratación de 2-butanol-2- d_1 ocurre con pérdida de deuterio en todos los butenos formados. Además, la actividad catalítica frente al butanol deuterado y sin deuterar es la misma, lo que supone que al no observarse efecto isotópico cinético, los enlaces $\text{C}_2\text{-H}$ y $\text{C}_2\text{-D}$ no están implicados en el paso lento del proceso. Una pérdida muy pequeña de deuterio en los butenos formados es indicativa de una gran participación de un proceso tipo E2.

El esquema siguiente ilustra cómo a través de un mecanismo E1 la pérdida de deuterio del treo-(eritro)-2-butanol-3- d_1 y 2-butanol-2- d_1 para dar 1-buteno es bastante similar, y por qué poseen igual reactividad, al poder llegar por ambas rutas al mismo estado intermedio.



Muchos son los estudios particulares que se han hecho sobre la deshidratación de diferentes alcoholes. Sobre hidroxiapatita $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, Kibby y Hall (31) han establecido que la facilidad para la deshidratación también sigue el orden:

Alcoholes terciarios > Alcoholes secundarios > Alcoholes primarios

Intervalo de temperatura: 423-523 K

523-623 K

573-673 K

y en ningún caso de los estudiados han encontrado que se produzcan éteres, como subproductos.

Estos mismos autores han estudiado la naturaleza de los sustituyentes R alquílicos ajustando los valores de las constantes cinéticas a la ecuación de Taft (38), y han observado la influencia de grupos α , β y γ -sustituídos respecto del grupo OH en la velocidad de reacción. Los valores negativos de la pendiente ρ que se obtienen, sugieren un estado de transición con desarrollo de carga positiva en el carbono α a medida que progresa la deshidratación, lo que hace pensar en una eliminación, más o menos sincronizada, del grupo OH y de un protón en el carbono en β . El efecto sobre el mecanismo de reacción de los grupos β -sustituídos es mucho mayor que el de los grupos α -sustituídos. Un grupo β -metilo tiende a estabilizar más un doble enlace α,β , parcialmente formado en un estado de transición E2, que un grupo α -metilo. Esta influencia estabilizante de la carga positiva de un carbono α será tanto más débil cuanto mayor sea la acidez del hidrógeno en β (39). Por eso la β -metilsustitución produce un incremento más pequeño de la velocidad que la α -metilsustitución. En efecto, para estados de transición de la forma E1cB, donde la rotura del enlace C-H está más avanzada que la del enlace C-X para el carbono en α (40), la β -metilsustitución retardará la velocidad de eliminación.

Kochloeft y Knözinger (41), en la deshidratación de deuteropropan-2-ol sobre algunos óxidos (Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 y SiO_2), han encontrado efecto isotópico cinético, lo que parece apuntar hacia un mecanismo de tipo E2, aunque también han encontrado correlaciones lineales de energía libre, relacionando la presencia de algunos sustituyentes con la velocidad de reacción.

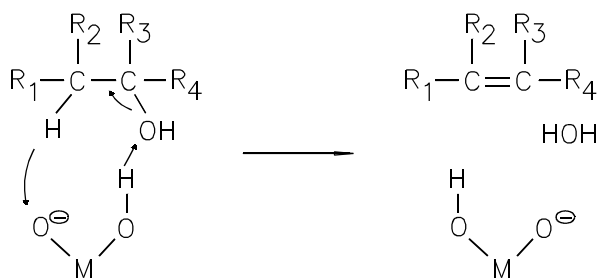
Sin embargo, Carrizosa y Munuera (42) han criticado el ajuste de relaciones lineales de energía libre en la descomposición de alcoholes sobre anatasa. Los valores de ρ obtenidos muestran una alta sensibilidad a las variaciones en la temperatura de reacción y, aunque ellos admiten que no hay cambio en el mecanismo de reacción a 473 K, encuentran una buena correlación entre $\log K$ y σ , pero a partir de 473 K la ecuación de Taft no se cumple. Sin embargo, a pesar de que los productos de reacción que obtienen indican un mecanismo de tipo E2, los valores de $\rho = -10.7$ que obtienen a 473 K son propios de un estado de transición altamente iónico, más del tipo E1. Hay, por tanto, cierta incongruencia en este razonamiento. Observaciones contradictorias aporta Knözinger cuando en un artículo del año 1972 (43) apunta no encontrar correlación lineal de energías libres en la deshidratación de 2-alcoholes sobre Al_2O_3 y en un artículo dos años posterior, admite que sí existe (44). Parece, por tanto, que según en qué casos, es posible apreciar o no la influencia de los sustituyentes en la velocidad de deshidratación.

Desde el punto de vista de la orientación de la eliminación, ha sido observada tanto la de tipo Hofmann como la de tipo Saytzeff (4,45,46). Sin embargo, se sabe que cuando el mecanismo es del tipo E1cB (hoy denominado por la IUPAC, según los casos, $\text{A}_{\text{n}}\text{D}_{\text{E}}+\text{D}_{\text{n}}$ o $\text{A}_{\text{xh}}\text{D}_{\text{H}}+\text{D}_{\text{N}}$) la eliminación característica es la del tipo Hofmann, en el sentido de producir la olefina menos sustituida. Cuando el mecanismo es del tipo E1 pueden admitirse los dos tipos de eliminación con predominio de la de tipo Saytzeff. Considerando solamente la molécula de alcohol es difícil

imaginar la razón por la que se produce más *cis*-olefina que *trans*-olefina. Para la formación de *cis*-olefina es necesario un eclipsamiento de los grupos α y β -alquílicos. Esto haría pensar en que los estados E1cB o E2 serían poco probables. Sin embargo, al considerar la molécula de alcohol adsorbida pueden ocurrir interacciones especiales que modifiquen estos hechos. Por ejemplo, Kibby *et al.* (47) han relacionado la alta relación *cis/trans* obtenida en la deshidratación de 2-butanol sobre alúmina con que la configuración molecular que conduciría a la formación de *trans*-2-buteno requiere la orientación de un grupo metilo hacia la superficie del catalizador. La selectividad a *cis*, según este razonamiento, requeriría de bajas energías de activación.

Los factores que influyen la eliminación *syn/anti* no son bien entendidos, incluso en fase homogénea (46,48). La conformación *gauche* es más baja en energía que la conformación eclipsada, que es la necesaria para producir la *syn*-eliminación. Por tanto, cuando lo que se obtiene es el producto *syn*, esta diferencia de energía debe ser aportada por algún tipo especial de interacción con la superficie del catalizador. La eliminación *syn* ha sido adscrita, principalmente, a estado de transición tipo E1cB (49) y a efectos estéricos (50). Los grupos voluminosos de la molécula y la base atacante pueden influenciar la dirección de la eliminación.

Por otro lado, la superficie del sólido podría imponer serios requerimientos estéricos por lo que la formación de la olefina *syn* sería el producto más común. Actualmente, lo contrario ha sido también observado (34,51), aunque una estereoespecificidad completa no ha sido obtenida en muchas reacciones catalizadas (45,47). Una posible explicación racional a esto es que la *anti*-eliminación ocurre cuando una vacante aniónica es ocupada por el grupo hidroxilo del alcohol adsorbido, y que la *syn*-eliminación puede tener lugar con un centro ácido de Brönsted, cuando se forma un estado de transición cíclico, incluyendo el alcohol y el grupo OH ácido superficial.



V.1.1.1.2. NATURALEZA DE LOS CENTROS ACTIVOS

La deshidratación de alcoholes ha sido un proceso ampliamente estudiado, presumiblemente, por dos razones fundamentales:

- Es una reacción favorecida termodinámicamente en un intervalo de presiones y temperaturas de trabajo aceptables.
- La reacción suele ser unimolecular y, por tanto, simple desde el punto de vista cinético y mecanístico.

Desde el punto de vista del catalizador el aspecto que más ha interesado ha sido la naturaleza de los centros activos que participan en el proceso. La dilucidación sobre si participan centros ácidos, centros básicos o ambos no ha sido siempre un tema sencillo, aunque el problema ha sido resuelto de manera diferente según la naturaleza del catalizador.

Veamos algunos ejemplos sobre la naturaleza de estos centros activos en sulfatos, fosfatos, óxidos y mezclas de óxidos.

SULFATOS

Estos sólidos exhiben una buena cantidad de centros ácidos, pero su distribución y naturaleza cambia con la temperatura de calcinación. Los centros de naturaleza ácida de Brönsted se generan entre 523 y 573 K de temperaturas de calcinación y los de Lewis entre 673 y 723 K en los sulfatos de níquel (52,53). A similares resultados han llegado Yamaguchi y Tanabe (54) en la deshidratación de 4-metil-2-pentanol sobre catalizadores a base de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ y NiSO_4 . La acidez muestra dos máximos entre 523-573 K y entre 673-723 K, pero la actividad catalítica da un máximo a 673 K, siendo por tanto la actividad debida a centros de Lewis.

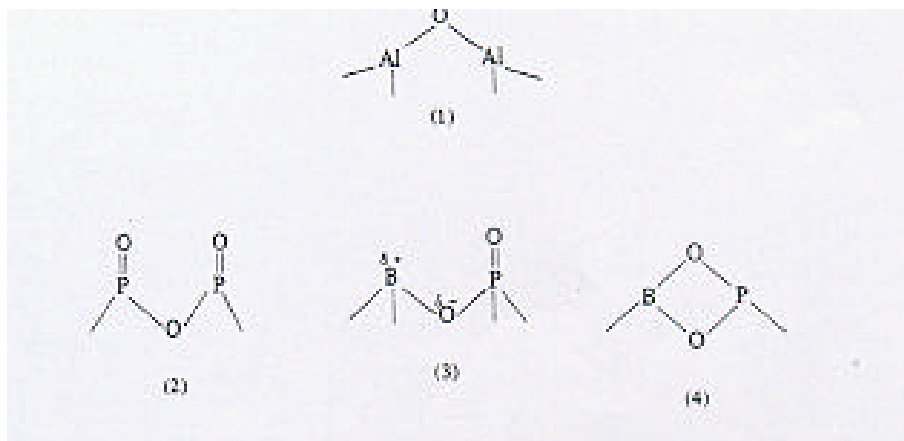
Takeshita *et al.* (52) han llegado a la conclusión de que el máximo de fuerza ácida para una serie de sulfatos está relacionado con la electronegatividad de iones metálicos para el mismo grado de hidratación y temperatura de tratamiento, así



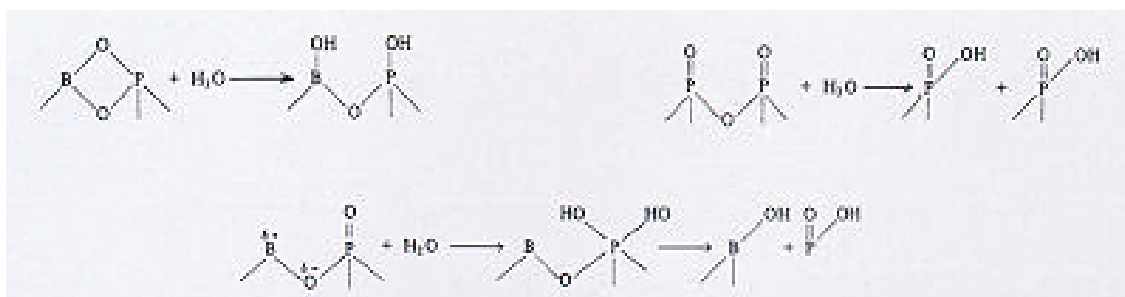
La acidez superficial de los sulfatos es moderada, comparada con $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ o AlCl_3 , sin embargo, pueden presentar buenas selectividades en determinadas condiciones de reacción. En el sulfato de níquel hay una alta proporción de centros ácidos fuertes en el intervalo $-8.2 \leq \text{Ho} \leq -3$ mientras que el sólido de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ tiene la mayoría de sus centros con fuerza ácida $\text{Ho} \leq 8.2$. Así, el catalizador de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ tiende a dar polímeros y acetaldehído en la hidratación de etileno, mientras que el NiSO_4 produce solamente etanol.

FOSFATOS

Estudios realizados sobre $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ (55) y $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ (56) han puesto de manifiesto una estrecha relación entre acidez y actividad deshidratante. Estos sólidos dan preferentemente deshidrogenación pero si se adicionan varios ácidos envenenantes, como Cl_3CCOOH , ClCH_2COOH o $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, decrece la formación de acetona a partir de isopropanol. Parece, por tanto, que la actividad deshidrogenante está relacionada con la presencia de centros básicos superficiales. El $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ cataliza ambos procesos, el de deshidratación y el de deshidrogenación, pero la selectividad a uno u otro está relacionada con la temperatura de calcinación, siendo la acidez la característica superficial que más se afecta por la temperatura. La adición de piridina tiene un pequeño efecto inhibitor sobre estas reacciones, pero la adición de Cl_2CHCOOH , disminuye la actividad deshidratante y anula la deshidrogenación. Moffat *et al.* (57) han estudiado profundamente el proceso de deshidratación de alcoholes sobre BPO_4 . La constante de velocidad se incrementa con la acidez superficial. Estos autores también concluyen que si la concentración de centros ácidos Brönsted decrece con la temperatura de pretratamiento, la actividad para la deshidratación debe recaer sobre centros ácidos de Brönsted. Cuando varía la relación P/B en estos fosfatos se obtienen resultados interesantes. Se han observado dos máximos de acidez superficial para relaciones de $\text{P/B} = 0.6-0.8$ y $\text{P/B} = 1.2$ y estos máximos coinciden bien con la actividad máxima para la deshidratación de alcoholes, aunque no ha sido posible determinar cual de los centros, si Brönsted o Lewis, son los más efectivos (58). Moffat sugiere que la estructura superficial del BPO_4 es similar a la de la alúmina, teniendo varios agrupamientos como (59):



Estas estructuras pueden modificarse por hidratación según el esquema:



Estos autores proponen que las estructuras tipo 2 y 3 son las responsables de la actividad catalítica.

Los fosfatos de níquel y de níquel-calcio que han sido preparados por Malinowski *et al.* (60) se han usado en la deshidratación de alcohol isopropílico. La presencia de bandas en IR de piridina adsorbida a 1445 cm^{-1} y 1610 cm^{-1} indican la presencia de centros ácidos de Lewis. Estos autores atribuyen a este tipo de centros un papel predominante en la deshidratación, puesto que catalizadores que han sido tratados por encima de 973 K son todavía activos. Probablemente a estas temperaturas se forman centros deficientes en electrones de tipo Ni-O o P-O-P que son activos en la deshidratación. Esto supone un aumento del carácter básico superficial debido a un nuevo ordenamiento por cambio en la simetría del Ni y la eliminación de grupos OH superficiales.

OXIDOS

La forma física en que se presenta la alúmina depende de la temperatura de pretratamiento y por ello también su actividad (61). La $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ que ha sido calcinada por encima de 1273 K es bastante inerte. Durante este tratamiento cambia el grado de hidratación de la superficie; probablemente, los grupos OH se pierden para dar uniones Al-O-Al que pueden, en unas condiciones determinadas, readsorber agua para formar, de nuevo, grupos OH superficiales.

Para la deshidratación del metanol se ha encontrado una buena correlación entre actividad y fuerza ácida para un buen número de alúminas, aunque algunas otras poseen una buena actividad con una moderada fuerza ácida. Se ha intentado aplicar el modelo de Peri (62) para justificar estos resultados. Así, después de eliminar el agua débilmente adsorbida, los grupos OH superficiales pueden experimentar deshidrataciones para dar iones O^{2-} (base de Lewis) y Al^{3+} (ácido de Lewis). A altas temperaturas se produce la pérdida de grupos OH estables, dando grupos Al-O-Al causando un aumento más rápido de la acidez. A temperaturas más elevadas aún, protones, grupos OH e iones O^{2-} llegan a ser móviles reduciendo, considerablemente, la actividad y la acidez. Respecto a los centros básicos no está tan aclarado su participación en el proceso.

Szabo y Jover (63) han preparado $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a partir de bayerita y han determinado la basicidad superficial con ácido acético. A pesar de que la η y $\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ contienen

similar cantidad de centros básicos, la $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ es cinco veces más activa que la $\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Los autores concluyen que, aunque el par ácido-básico es importante en la catálisis, la concentración de centros ácidos es más influyente en la deshidratación.

Bakshi y Gavalas (64), en cambio, dan más protagonismo a los centros básicos. Estudiando la deshidratación de etanol sobre distintos sólidos a base de alúminas, sílice-alúminas y arcillas, han determinado las funciones de acidez y basicidad con n-butilamina y ácido tricloroacético, respectivamente, y han correlacionado la actividad catalítica como una suma de la contribución de varios grupos, de forma que la velocidad del proceso es dada por la ecuación

$$r_j = \sum_{i=1}^N f_i \cdot S_{ij}$$

donde N: número de grupos efectivos
 S_{ij} : densidad de centros de un determinado grupo i en un catalizador j
 f_i : velocidad específica para el grupo activo i

Se han estudiado diversos tipos de grupos para una velocidad de reacción y una selectividad dadas. Para la formación de etileno, el grupo que mejor describe el proceso es el formado por un centro ácido y otro básico débiles, en los cuales se adsorbe disociativamente el etanol. Para la formación de éter, se requieren dos pares de grupos ácido y básico sobre los que se adsorbe disociativamente el alcohol y un alcóxido superficial. Esta última especie parece requerir la presencia de un centro ácido y un centro básico muy fuertes.

Szczepanska (65) ha preparado un buen número de geles de sílice-alúmina, conteniendo cantidades variables de ión Na^+ , para la deshidratación del metanol. Hasta 573 K encuentran una buena correlación entre el aumento de acidez y de actividad. Pero a temperaturas superiores, la movilidad del ión Na^+ por la superficie puede intercambiar protones de los grupos OH y causar una disminución de acidez y actividad.

Davidtz (66) ha mostrado que para la deshidratación de alcohol butílico, los centros activos eran tetraédricos y no octaédricos y la actividad catalítica era una función lineal de la densidad de carga en la superficie tetraédrica.

De Canio *et al.* (67) realizan un completo estudio de los centros de adsorción de alcoholes sobre γ -alúmina utilizando técnicas de FT-IR y, especialmente, de Desorción Térmica Programada acoplada a un espectrómetro de masas. Llegan a la conclusión de que la adsorción y deshidratación de alcoholes alifáticos, sobre γ -alúminas, depende de la facilidad de los diferentes alcóxidos para experimentar procesos de eliminación, de acuerdo con el tamaño del grupo alquílico y su grado de ramificación. Para ello utiliza alcoholes marcados con ^{18}O .

MEZCLA DE OXIDOS

En estos sólidos el problema de correlación de actividad con la acidez o basicidad se complica, ya que puede atribuirse, además, una influencia de otros factores estructurales. Así, por ejemplo, en un sistema de $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$ y de $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, se han medido la actividad en la deshidratación de alcoholes y la distribución de centros ácidos (68). La presencia de NiO parece reducir la acidez de la Al_2O_3 o de la $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. La deshidratación de ciclohexanol desaparece sobre $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$, mientras que el sistema $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ todavía presentan actividad para la deshidratación debido a la existencia de una gran acidez superficial. La alúmina impregnada pierde su acidez protónica mientras que la $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ pierde menos acidez protónica, quedando algunos centros ácidos moderadamente fuertes.

Similares conclusiones se sacan de la bibliografía, sobre la poca claridad con que se conocen los centros activos de este proceso, cuando se emplean sistemas catalíticos formados por varios óxidos metálicos.

En sistemas de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ (69) y $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ (70) sí parece haberse encontrado correlación clara entre acidez y actividad para la hidratación de etileno y deshidratación de etanol, exhibiendo un máximo de actividad para una composición 1:1.

Chakrabarty *et al.* (71-73) han investigado las características de algunos bronce de vanadio α y β , usando las versiones de $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ y $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ para la deshidratación de alcohol isopropílico, empleando técnicas de conductividad eléctrica e IR, habiendo encontrado que puesto que el metal alcalino destruye la acidez tipo Brönsted, son los centros tipo Lewis la fuente de actividad. Este tipo de centros (Lewis) se incrementan con la concentración de metal alcalino causando un aumento de la concentración de V^{4+} . Sin embargo, además del incremento de V^{4+} la población electrónica superficial disminuye y, por tanto, la basicidad y actividad deshidrogenante.

Sistemas como ZnO-TiO_2 y ZnO-MgO se ha encontrado que exhiben, predominantemente, actividad deshidrogenante (74). Sin embargo, el sistema $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ posee tanto actividad deshidratante como deshidrogenante. Vinek *et al.* (30) explican esto en base a un estudio de espectroscopía de fotoelectrones. Así, apuntan que la energía de enlace de O_{1s} es menor en ZnO que en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, con lo que la fortaleza donadora de pares de electrones (basicidad) es mayor originando, probablemente, deshidrogenación.

Ai *et al.* han estudiado la selectividad del proceso de deshidratación/deshidrogenación de isopropanol sobre sistemas de $\text{SnO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ (75), $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$ y $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ (76) y han llegado a las siguientes correlaciones:

- a) La acidez está directamente relacionada con la velocidad de deshidratación.
- b) La basicidad con la relación de velocidades deshidrogenación/deshidratación.
- c) La velocidad de deshidrogenación con el par acidez-basicidad.

SOLIDOS CON ACCION TAMIZ MOLECULAR

Se ha comentado, con anterioridad, que no comentaremos aquí la transformación de alcoholes (deshidratación, deshidrogenación e isomerización de los alquenos resultantes de la

deshidratación) sobre sólidos con acción tamiz molecular, tanto de naturaleza zeolítica como no zeolítica. Únicamente indicaremos que los procesos competitivos son más controlables que con los catalizadores convencionales de naturaleza amorfa. En efecto, la acción tamiz molecular permite el control estérico por selectividad conformada ("shape selectivity") en el estado inicial, final o de transición. Por otra parte, también se puede "monitorizar" el sistema de centros ácido-básicos y redox en el interior del sistema de canales del tamiz molecular.

V.1.1.2. DESHIDROGENACION DE ALCOHOLES

Existen muchos sistemas, que operando en fase homogénea o heterogénea y en unas condiciones de reacción adecuadas, producen la oxidación de alcoholes a los correspondientes aldehídos y cetonas. Con frecuencia un reactivo que oxida un alcohol secundario a una cetona es capaz de oxidar un alcohol primario al aldehído correspondiente. Lo difícil, en fase homogénea, es detener la oxidación en este compuesto y evitar que el proceso continúe hasta la producción del ácido carboxílico. Esto suele conseguirse manipulando convenientemente las variables de operación.

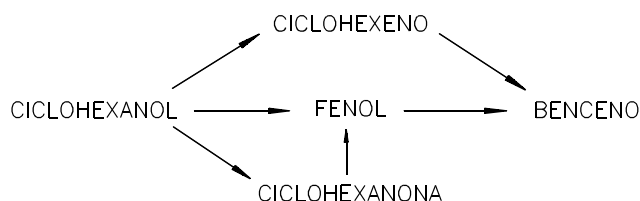
Hudlicky (77) ha hecho una revisión de los sistemas más utilizados en la oxidación de alcoholes, clasificando los sistemas oxidantes en relación al sistema periódico.

La deshidrogenación catalítica de alcoholes en fase heterogénea ha sido estudiada sobre sólidos porosos y sobre metales del grupo VIII, soportados en esos mismos sólidos. La mayoría de la bibliografía existente muestra como sustrato base de estudio el ciclohexanol, y cuando el proceso se lleva a cabo con sólidos porosos el estudio de la deshidrogenación se hace como proceso competitivo con el de deshidratación.

Cuando la reacción tiene lugar sobre metales soportados, apenas tiene lugar la deshidratación y, además, obviamente, los resultados de deshidrogenación son más espectaculares que en el caso de utilización de sólidos porosos puros.

Dobrovolszky *et al.* (78) han presentado un trabajo sobre la deshidrogenación del ciclohexanol por diversos metales del grupo VIII y han establecido una serie de comportamientos generales para los metales ensayados. El ciclohexanol se deshidrogena a ciclohexanona como producto primario de reacción, sin embargo, el proceso puede originar como producto secundario fenol (79-81) y, por hidrogenólisis de éste formarse benceno. Este último proceso puede tener bastante relevancia en el caso del catalizador de Pt (82).

Mediante el empleo de radiotrazadores se ha podido averiguar que el esquema de reacción es el siguiente:

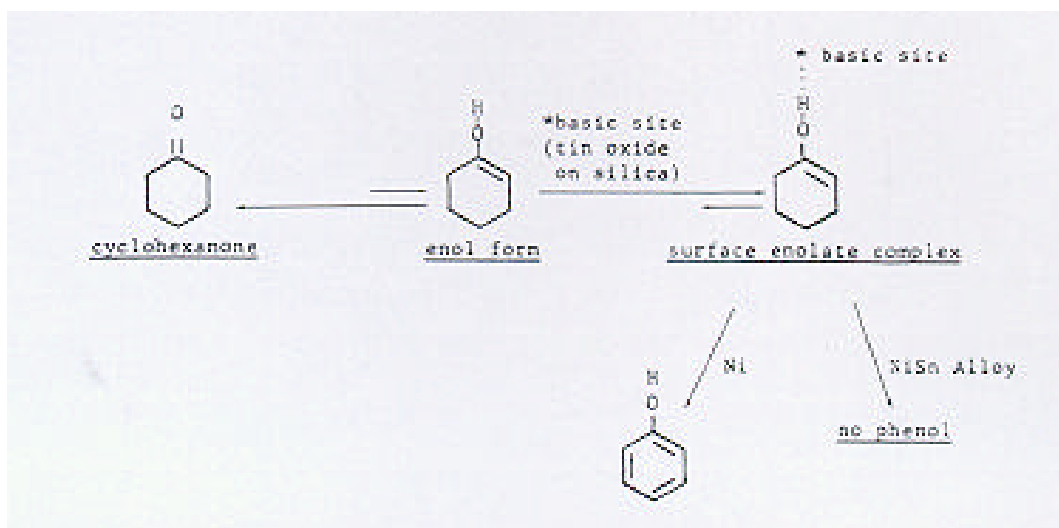


La ruta ciclohexanol \rightarrow ciclohexanona \rightarrow fenol se ha observado, fundamentalmente, con catalizadores de cobre y níquel (79,80), mientras que el paso directo ciclohexanol \rightarrow fenol se ha observado sobre catalizadores de platino (81-83). La reacción de deshidratación a ciclohexeno es despreciable con la mayoría de los metales y sólo se ha observado una pequeña proporción con soportes de alúmina (83) o carbón (84).

De un modo general se distinguen dos grupos de metales, los denominados metales deshidrogenantes (Os, Co, Fe, Re, Ru) que detienen la deshidrogenación en la etapa de ciclohexanona y los denominados metales aromatizantes (Pd, Pt, Ni) que prolongan la deshidrogenación de la ciclohexanona a compuestos aromáticos. El Rh y el Ir ocupan una posición intermedia y cambian su actividad según las condiciones de reacción: deshidrogenan en N_2 y aromatizan en H_2 . El rutenio es el único metal que produce benceno sólo a partir del ciclohexeno.

En la reacción de deshidrogenación de ciclohexano a benceno se han encontrado las mismas analogías: la mayor actividad deshidrogenante en FCC ("Fluid Catalytic Cracking") se ha observado con metales de diámetro atómico entre 0.268 y 0.277 nm (Rh, Ir, Pd, Pt). La deshidrogenación en BCC sigue la misma regla, pero la actividad obtenida es más baja (85). El Pt y el Pd dan benceno, sin apenas producir ciclohexeno como intermedio. En el caso del Ni y el Co éste último es el producto mayoritario, mientras que con el Rh y el Ir se obtienen situaciones intermedias (86).

Esta misma reacción ha sido estudiada también sobre sistemas bimetalicos y multimetalicos, habiéndose comprobado que la selectividad a ciclohexanona o fenol puede variar según las diferentes formas físicas y químicas en las que un metal puede existir, dependiendo del soporte en el que se encuentra (87-91). Así, por ejemplo, Swift *et al.* (92) han observado que la adición de estaño a un sistema de níquel soportado en sílice promueve, enormemente, la actividad del catalizador y prolonga su vida media para la deshidrogenación del ciclohexanol a ciclohexanona y/o ciclohexanol a fenol. Estos resultados se obtienen cuando la relación molar níquel/estaño es 2.5:1. En cambio, si la relación es 0.9:1 el catalizador apenas manifiesta actividad en la deshidrogenación de la ciclohexanona. Los estudios de estos autores presentan una novedad singular: que proponen todo el esquema mecanístico a partir de la forma enólica de la ciclohexanona y la activación se realiza por adsorción del enolato sobre un centro básico del óxido de estaño.



La deshidrogenación de alcoholes, especialmente los secundarios, ha sido estudiada, profundamente, por Nondek *et al.* (93), manifestando que la actividad del Cr_2O_3 depende del método de preparación y, por tanto, del tamaño de los cristallitos, de la concentración superficial de grupos OH y del entorno insaturado que rodea a los átomos de Cr^{3+} superficiales (94). La actividad catalítica depende también de la presencia de Cr^{6+} en la superficie (95).

Se han propuesto diversos mecanismos de deshidrogenación de alcoholes secundarios sobre óxidos. Uno de ellos, el propuesto por Eucken y Heuer (28), está basado en consideraciones acerca de la interacción del par metal-oxígeno. Otro mecanismo propuesto por Hauffe (96), considera la superficie del catalizador con propiedades similares a las de un semiconductor. En este mecanismo, el primer paso de la reacción es la adsorción del alcohol acompañada de una transferencia de un electrón desde el hidrógeno α . El segundo paso es la adsorción de grupos OH polarizados, seguida de la reacción rápida sobre la superficie. En este mecanismo, el paso limitante de la velocidad de reacción es la desorción de la cetona. Este paso se realiza lentamente, debido a un aumento de la concentración de electrones en la capa de enlace. Krylov (97) ha asumido un mecanismo similar para la deshidrogenación de 2-propanol sobre ZnO , incluyendo la adsorción disociativa del alcohol.

Otro mecanismo propuesto por Wolkenstein (98), implica a especies radicálicas, considerando que la etapa determinante de la velocidad es la adsorción disociativa del alcohol, y que la superficie del catalizador tiene características de un semiconductor tipo n. Sin embargo, ensayos realizados para probar este mecanismo por medidas de conductividad eléctrica durante la adsorción y desorción del alcohol y cetona, en varios óxidos, no muestran esas evidencias (99).

Un enfoque diferente ha sido propuesto por Dowden y Wells (100) con la teoría de quimisorción coordinativa. Burwell *et al.* (101), considerando las bases de esta teoría en el caso del óxido de cromo, ha comprobado que la actividad catalítica depende de la presencia de iones Cr^{3+} coordinativamente insaturados en la superficie. Así, son posibles dos tipos de adsorción del

alcohol, una no disociativa sobre iones Cr^{3+} y una disociativa sobre pares $\text{Cr}^{3+}-\text{O}^{2-}$. La presencia de agua y alcohol adsorbidos disociativamente ha sido probada en óxido de cromo (102,103) y otros óxidos (104,105) utilizando la espectroscopia IR.

Nondek *et al.* (106) proponen que la deshidrogenación de alcoholes secundarios sobre óxido de cromo tiene lugar con adsorción de la molécula de alcohol sobre un centro que tiene otro vecino vacante, y la etapa determinante del proceso incluye la ruptura del enlace $\text{C}_\alpha\text{-H}$, como lo muestra el efecto isotópico observado.

La coordinación disociativa del alcohol se hace por el átomo de hidrógeno hidroxílico. Sedláček y Kraus (107), a través de cálculos químico-cuánticos, han establecido que cuando la adsorción del alcohol se hace por el par de electrones del átomo de oxígeno hidroxílico sobre un centro deficiente en electrones, la reacción se orienta hacia la deshidratación.

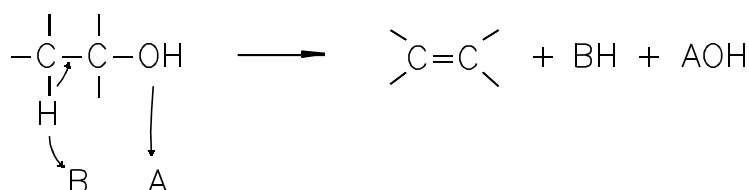
Por otro lado, sobre este mismo óxido Nondek y Kraus (94) han puesto de manifiesto que la actividad catalítica en la deshidrogenación de alcoholes secundarios depende del grado de hidratación de la superficie que, a su vez, está relacionado con la naturaleza y concentración de los iones Cr^{3+} coordinativamente insaturados en la superficie.

Las mismas suposiciones mecanísticas pueden realizarse para la deshidrogenación de alcoholes primarios. En fase de vapor Sheikh y Eadon (108) han llevado a cabo la deshidrogenación de alcoholes primarios y secundarios a aldehidos y cetonas, respectivamente, sobre óxido de cobre. Este catalizador de óxido de cobre soportado sobre sílice o alúmina presenta una curiosa selectividad según las condiciones de reacción (109):

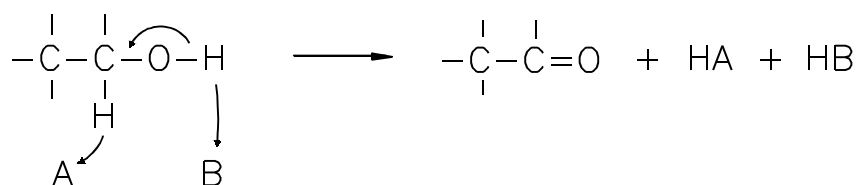
En presencia de O₂ el producto mayoritario es 2, pero en ausencia de oxígeno el producto mayoritario es 3.

V.1.1.3. CONSIDERACIONES ACERCA DE LA SELECTIVIDAD EN LAS REACCIONES DE DESHIDRATACION-DESHIDROGENACION DE ALCOHOLES EN FASE HETEROGenea

La deshidratación de alcoholes sobre hidroxiapatita se ajusta a la ecuación de Taft, y ocurre a través de estados de transición con valores de σ_α positivos (31). En la bibliografía se han recogido más ejemplos que concuerdan con estos resultados (110-112). Por eso, la alta densidad electrónica en el carbono en α está implicada en el estado de transición que conduce a la deshidrogenación, mientras que la deshidratación debe transcurrir a través de estados de transición deficientes en electrones. Esto está de acuerdo con la observación de que la escisión del enlace de oxígeno se facilite en un caso o en otro. Para la deshidratación se propone, con frecuencia, un mecanismo casi concertado que incluye un centro ácido y un centro básico situados a la distancia adecuada en la superficie del catalizador:



y para la deshidrogenación, también se han propuesto esquemas más o menos concertados, con participación también de centros de distinta naturaleza, ácida y básica:



En el esquema de deshidratación es el enlace C-O el que se rompe y el hidrógeno en β el que se descarga en el centro básico. En el esquema de deshidrogenación es el protón alcohólico el que se descarga en el centro básico y el hidrógeno α en el centro ácido. La identificación de los centros A y B para la deshidratación no se ha hecho con tanta certeza como para la deshidrogenación, pero parece aceptado que no deben ser los mismos en ambos procesos. Para la deshidrogenación, los centros ácidos A podrían ser cationes o protones de grupos HPO₄²⁻, mientras que los centros de tipo B (básicos) podrían ser grupos OH⁻ o grupos PO₄³⁻.

En la estructura de apatita, aniones monovalentes como el F^- , Cl^- , OH^- ocupan posiciones cercanas a los centros de Ca^{2+} dispuestos en forma triangular. Se ha comprobado que el aumento o disminución de iones calcio y por ello de aniones adsorbidos en sus inmediaciones producen el mismo efecto en la actividad deshidratante del sólido (113). La deshidrogenación de alcoholes primarios y secundarios es predominante en hidroxiapatitas de relación $Ca/P = 1.67$, mientras que hidroxiapatitas de $Ca/P = 1.58$ son inactivas para la deshidrogenación. De manera similar, hidroxiapatitas que han sido fluoradas muestran una disminución simultánea de su actividad deshidrogenante y un incremento de su actividad deshidratante.

Por Espectroscopia IR se ha llevado a cabo un seguimiento de las especies superficiales formadas en la adsorción del 2-butanol sobre hidroxiapatita. Se ha comprobado que en los catalizadores con alta selectividad para la deshidrogenación, un ión alcóxido se origina en los centros formados por tres iones calcio triangulares y un contraión hidroxilo (114,115).

En este proceso, el hidrógeno α (en forma de H^-) puede combinarse con el protón de un grupo HPO_4^{2-} adyacente, para dar H_2 y cetona adsorbida. La vacante aniónica se crea al desorberse el alcóxido como cetona. En este mecanismo la etapa determinante de la velocidad es la transferencia de un ión hidruro del alcóxido a los Ca^{2+} triangulares. La sustitución de los grupos OH^- por F^- hace inactiva esa hidroxiapatita para la deshidrogenación. Esto es consistente con que el estado de transición esté cargado negativamente, como ocurre en el ión alcóxido, y con los valores de ρ que obtienen estos autores al correlacionar la velocidad de deshidrogenación con los parámetros σ de Taft.

La transformación de alcoholes es una reacción muy empleada en la caracterización de nuevos sólidos, junto con otras técnicas de determinación de las propiedades ácido-básicas. Así, se han realizado numerosos trabajos, normalmente utilizando isopropanol, sobre alúminas (116-118), Cr_2O_3/SiO_2 (119) y, en general, sobre óxidos metálicos (120,121,76). Desde un punto de vista mecanístico, Ai *et al.* (76) consideran que la deshidratación del isopropanol está catalizada por un centro ácido, mientras que la deshidrogenación está catalizada por centros ácidos y básicos, por medio de un mecanismo concertado. Como consecuencia, la velocidad de deshidratación se considera como una medida de la acidez del catalizador, mientras que la relación entre la velocidad de deshidrogenación y la de deshidratación se relaciona con la basicidad. Sin embargo, Tomczak *et al.* (122), que han utilizado esta reacción en la caracterización de $LiAlO_2$,

consideran que la formación de propileno requiere la participación de centros ácidos y básicos (4), mientras que la formación de acetona es un proceso catalizado por bases (123-125).

Delmon *et al.* (126-128) han empleado la reacción de deshidratación de 1-butanol como reacción test para caracterizar las propiedades ácido-básicas de diversas alúminas y sílice-alúminas. Considerando los mecanismos de reacción anteriormente citados (25), suponen que la deshidratación de un alcohol primario debe producirse, preferentemente, a través de un mecanismo E2, que requiere la presencia de centros ácidos y básicos.

Otra reacción que está siendo empleada como "test" ha sido la deshidratación de 4-metil-2-pentanol (129-132). Mediante catálisis ácido-básica este alcohol sufre varios tipos de reacciones dando lugar a 12 alquenos, que se han agrupado en cuatro clases. Usando indicadores H_T , Damon *et al.* (129-131) han mostrado que las reacciones denominadas A, B, C y D se producen sucesivamente con un incremento de la fortaleza ácida. Los resultados son expresados como el % (en peso) de alquenos producidos por cada reacción. La deshidratación a 4-metil-1-penteno, Z- y E-4-metil-2-pentenos (reacción A) comienza cuando $H_T=4.75$, estando los productos primarios de deshidratación, 2-alquenos, en una relación Z/E aproximada de 2.5. Esto se corresponde a catalizadores ácidos y básicos ($4.75 \geq H_T > 0.82$), que no muestran actividad en la isomerización. Sólo centros de fortaleza ácida $H_T \leq 0.82$ catalizan la isomerización E-Z de 4-metil-2-penteno (reacción B). Centros ácidos con fortaleza entre $-4.04 \geq H_T > -6.63$ producen la migración del doble enlace (4-metil-3-penteno y 2-metil-1-penteno; reacción C). Finalmente, la isomerización de esqueleto (E- y Z-3-metil-2-pentenos, 3-metil-1-penteno, 2-etil-1-buteno, 2,3-dimetil-2-buteno, 2,3-dimetil-1-buteno y 3,3-dimetil-1-buteno; reacción D) sólo es catalizada por centros ácidos con $H_T \geq -6.63$.

En cuanto a la aplicación de $Mg_3(PO_4)_2$ en la deshidratación de alcoholes tan sólo se ha encontrado los datos dados por Thomke y Noller (35). En la tabla V.1.1 se muestran los resultados que encontraron para varios catalizadores. En función de estos datos y de la distribución de productos obtenida al emplear alcoholes marcados, han estudiado la participación de diferentes mecanismos en estos sólidos, aunque no para $Mg_3(PO_4)_2$. Concluyen, sin embargo, que los mecanismos propuestos son casos límite (idealizados) y que el mecanismo real es una superposición de todos ellos.

Tabla V.1.1. Rendimiento de 2-buteno a partir de 1-butanol e isomerización de butenos (28).

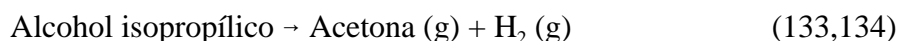
| Catalizador | rendimiento 2-buteno | | isomerización | |
|----------------|----------------------|----------------|---------------|-----------------|
| | T (K) | % [†] | T (K) | % ^{††} |
| $Mg_3(PO_4)_2$ | 553 | 50 | 553 | 45 |
| $MgHPO_4$ | 603 | 45 | 603 | 15 |

| | | | | |
|------------------------------|-----|----|-----|----|
| $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ | 613 | 10 | 613 | 7 |
| $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ | 673 | 15 | 673 | <1 |
| BPO_4 | 533 | 74 | 553 | 70 |
| AlPO_4 | 593 | 11 | 593 | <1 |
| FePO_4 | 553 | 30 | - | - |

[†], la diferencia hasta 100 % es el rendimiento de 1-buteno.

^{††}, 1-buteno y cis-2-buteno fueron inyectados separadamente. Con cada uno se obtuvo casi el mismo grado de isomerización (producción de otros butenos). Se da el valor medio, indicado como suma de butenos formados.

Para terminar, indicaremos que, aparte de las consideraciones realizadas con anterioridad, el problema de la transformación de alcoholes, en el sentido deshidratación o deshidrogenación (oxidativa o no oxidativa) tiene, en la actualidad, plena vigencia, sobre todo, por el hecho de que el último proceso (deshidrogenación) puede ser la base de los denominados "sistemas químicos de bomba de calor", especialmente en el sistema:



Ello ha hecho que la transformación de alcoholes sea objeto de una investigación intensiva, en los últimos años, y desde los más diversos puntos de vista, entre los que se encuentran acción de aditivos, como ión sulfato (135) o álcalis (136); estados de oxidación y ubicación de los iones metálicos en sistemas sólidos mono o bimetálicos, especialmente de cobre (137,138); influencia del oxígeno existente en el medio de reacción (139), etc.

Mención especial merece la adición de agua al alcohol para evitar o minimizar la desactivación del catalizador. A título de ejemplo indicaremos que Gulková y Kraus, utilizando un catalizador de $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ al que añaden un 1 %, en peso, de sodio, logran una selectividad prácticamente total de compuestos carbonílicos, a partir de alcoholes, por supresión de la reacción competitiva de deshidratación (140). Consiguen la inhibición del envenenamiento catalítico, por adición de un 20 %, en peso, de agua, a la alimentación del alcohol.

Para terminar hemos de indicar que nuestro Grupo de Investigación, aparte de emplear ortofosfatos de aluminio y sistemas bicomponentes en los que intervienen estos ortofosfatos, como catalizadores de deshidratación de cicloalcanos y alcoholes de la serie normal y α -metilada (141), también ha empleado otros ortofosfatos, como el de boro (142,143) para este proceso que, sin duda, continua teniendo una gran importancia en Síntesis Orgánica, aparte de, como ya se ha indicado, ser utilizado (junto al de deshidrogenación) como reacción modelo para determinar las características ácido-básicas de sólidos (144).

V.1.2. DESHIDRATACION/DESHIDROGENACION DEL CICLOHEXANOL

V.1.2.1. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

V.1.2.1.1. DESCRIPCION DEL REACTOR

Se ha utilizado un reactor de vidrio que consta de varias partes. El lecho catalítico se situa en un tubo de vidrio de 20 mm de d.i. precedido por un lecho de bolas de vidrio que actúan como evaporadores y precalentadores de la alimentación. El propio lecho catalítico está relleno de bolitas de vidrio que evitan compactaciones del catalizador. Por la parte superior del tubo se introduce tanto la alimentación líquida como el gas portador, que la arrastra hacia el lecho cuando se evapora. La alimentación se impulsa hacia el reactor con un sistema Dispenser SAGE mod. 351, que puede suministrar diferentes flujos de alimentación entre 0.15 y 60 mL min⁻¹ según el tamaño de jeringa. El gas portador es nitrógeno en todos los casos. La parte inferior del reactor la constituyen un refrigerante de 30 cm de longitud y un sistema colector de muestras, que permite purgar los líquidos recogidos a diferentes tiempos de reacción. El gas portador y los productos gaseosos no condensables se expulsan al exterior.

El lecho catalítico está calentado por un alambre calefactor Thermocoax, enrollado en espiral y conectado a un regulador de temperatura "Félix Mateo" mod. PM-5932 con precisión de ± 2 K, y con un termopar J, en íntimo contacto con el tubo reactor y el alambre calefactor. En la figura V.1.2.1 se da un esquema del reactor empleado.

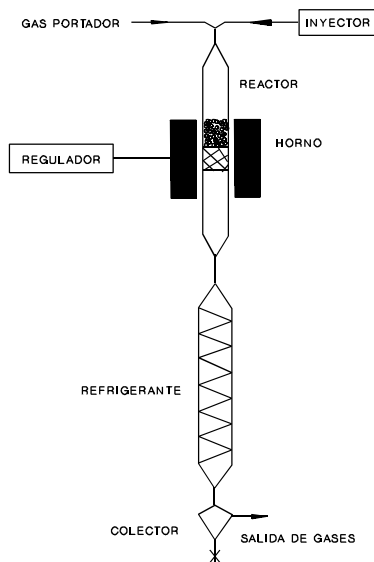


Figura V.1.2.1
Reactor de flujo empleado

V.1.2.1.2. ANALISIS DE PRODUCTOS

Se ha llevado a cabo por cromatografía de gases. Se ha empleado un cromatógrafo Hewlett-Packard mod. 5790 con una columna de Carbowax sobre Chromosorb P-10 % CW 20 M, WAW 80/100, 1/8", 2 m, con temperatura programada entre 333 y 423 K con un gradiente de temperatura de 30 K min⁻¹.

Los productos obtenidos se han identificado por comparación con patrones, y se ha confirmado su estructura por Cromatografía de Gases/Espectrometría de Masas, en un sistema CG-EM, HP 5971A.

Los productos se ha cuantificado por medio de sus correspondientes factores de respuesta, inyectando muestras binarias y ternarias de concentración conocida de los productos de reacción: ciclohexanol, ciclohexanona y ciclohexeno. Los factores de respuestas encontrados relativos a ciclohexanol (en % en peso) son: ciclohexanol, 1.00; ciclohexanona, 1.00; y ciclohexeno, 0.65.

V.1.2.1.3. CONDICIONES DE REACCION

Antes de proceder al estudio sistemático de la reactividad en este reactor de flujo, se analizó la influencia de las distintas variables de operación del reactor (caudal de N₂, caudal de alimentación, tiempo espacial, etc.) para determinar las condiciones en las que los resultados no están afectados por fenómenos de difusión (145). Así, se realizaron diversas reacciones con ciclohexanol a distintos flujos de alimentación, con nitrógeno como gas de arrastre y variando la cantidad de catalizador entre 1 y 10 g. Del análisis de los resultados obtenidos, se ha optado por emplear los siguientes parámetros de operación: caudal de N₂, 100 mL min⁻¹; flujo de alimentación, 0.47 mL min⁻¹; peso de catalizador, 4 g; y tiempo espacial, 0.15 h. Estos valores se han mantenido constantes para todas nuestras experiencias posteriores.

V.1.2.2. RESULTADOS

La transformación del ciclohexanol, en fase gaseosa, se ha aplicado sólo sobre algunos de los ortofosfatos de magnesio sintetizados, que podrían presentar un comportamiento más diferenciado. Estos resultados se han comparado con los obtenidos para dos óxidos de magnesio, uno comercial y otro sintetizado. Además, se han intentado extrapolar algunos resultados obtenidos con los ortofosfatos de magnesio a los ortofosfatos de zinc, que se han sintetizado de manera análoga.

V.1.2.2.1. ORTOFOSFATOS DE MAGNESIO. COMPARACION CON OXIDOS DE MAGNESIO

En la figura V.1.2.2 se muestran las curvas de conversión total y selectividad a ciclohexeno y ciclohexanona para el catalizador $\text{MgP}(\text{Cl}, \text{Na})$ entre 653 y 773 K. De la observación de estas curvas se deduce el decisivo efecto que ejerce la temperatura tanto en la actividad como en la selectividad del proceso.

En cada caso, el catalizador ha sido calcinado a la temperatura de reacción, excepto para la reacción a 653 K en que se ha calcinado a 673 K. Como puede observarse, se produce tanto la reacción de deshidratación como la deshidrogenación de ciclohexanol. Sin embargo, a las dos temperaturas de trabajo inferiores, 653 y 673 K, la cantidad de ciclohexanona producida es insignificante. La conversión inicial a ciclohexeno es máxima a 673 K, puesto que a esta temperatura aún no se produce ciclohexanona apreciablemente, descendiendo a temperaturas más elevadas. Sin embargo, a medida que transcurre la reacción la conversión parcial a ciclohexeno se hace similar a las tres temperaturas superiores, y es menor a 653 K. Esto queda reflejado en los valores de la tabla V.1.2.1.

La ciclohexanona se produce de forma apreciable a 723 K, aumentando su proporción a 773 K. Sin embargo, a diferencia de lo observado con el ciclohexeno, la conversión a ciclohexanona se mantiene constante con el tiempo de reacción. Dado que la conversión total permanece prácticamente constante también, el fenómeno que se observa es un aumento de la selectividad a ciclohexanona a medida que progresa la reacción. Todo parece indicar que el ciclohexeno y la ciclohexanona se producen en centros de diferente naturaleza.

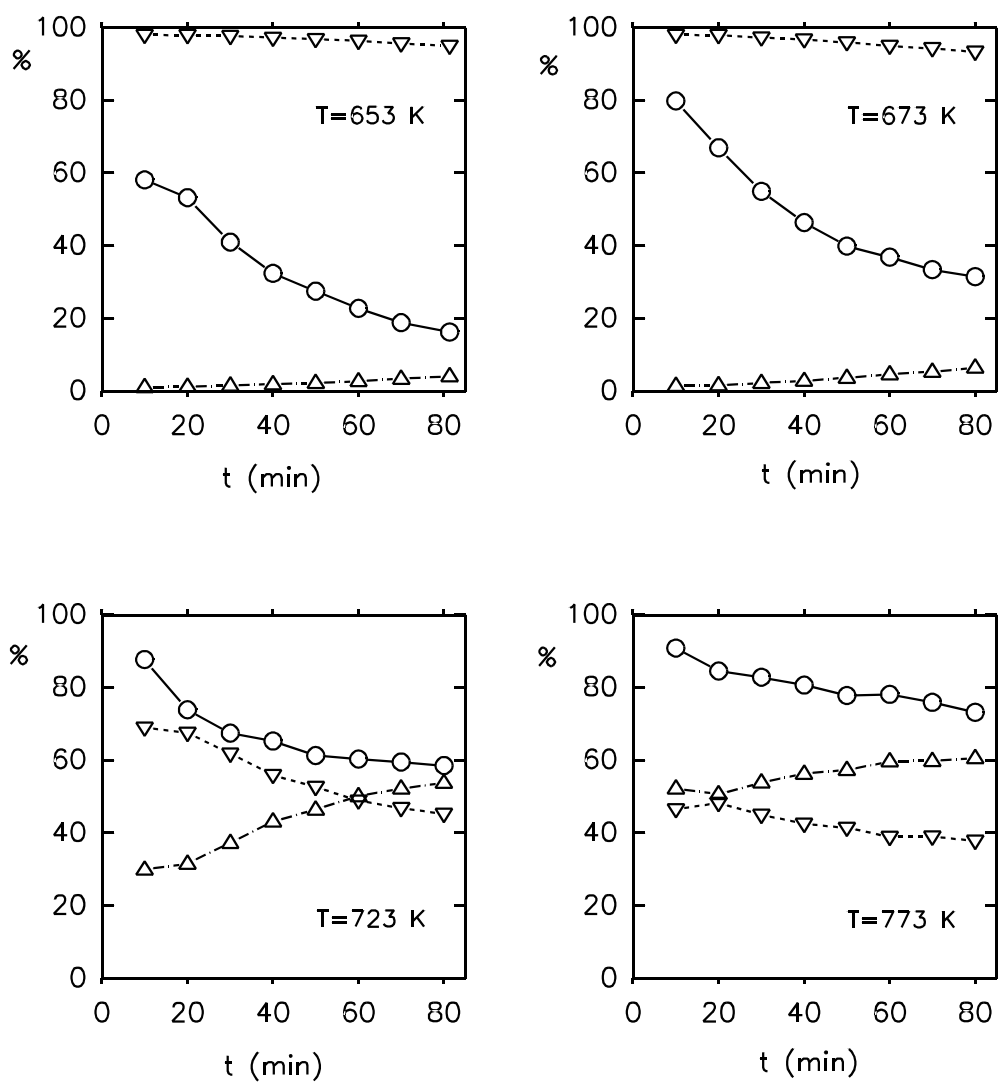


Figura V.1.2.2

Conversión total (●) y selectividades a ciclohexeno (▽) y ciclohexanona (Δ) vs tiempo de reacción, para el catalizador MgP(Cl,Na), a varias temperaturas.

Tabla V.1.2.1. Conversión total y parciales a ciclohexeno (CHE) y ciclohexanona (CHONA) a dos tiempos de reacción, con el catalizador $\text{MgP}(\text{Cl},\text{Na})$, a varias temperaturas de reacción y de calcinación.

| $T_{\text{reac}}(\text{K})$ | $T_{\text{calc}}(\text{K})$ | $t_{\text{reac}}=20 \text{ min}$ | | | $t_{\text{reac}}=80 \text{ min}$ | | |
|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------------|------------------|--------------------|----------------------------------|------------------|--------------------|
| | | X_{T} | X_{CHE} | X_{CHONA} | X_{T} | X_{CHE} | X_{CHONA} |
| 653 | 673 | 53.3 | 52.2 | 0.7 | 16.0 | 15.2 | 0.7 |
| 673 | 673 | 67.0 | 65.6 | 1.1 | 31.5 | 29.4 | 2.1 |
| 673 | 773 | 49.5 | 47.0 | 2.1 | 27.8 | 22.0 | 5.5 |
| 723 | 723 | 73.9 | 49.9 | 23.3 | 58.6 | 26.5 | 31.5 |
| 773 | 773 | 84.6 | 40.8 | 42.9 | 73.2 | 27.7 | 44.4 |
| 773 | 1073 | 26.7 | 0.7 | 26.0 | 8.6 | 0.6 | 8.0 |

Similares resultados se obtienen al realizar la reacción a 673 K con el catalizador calcinado a 773 K (figura V.1.2.3). Se produce casi selectivamente el producto de deshidratación, ciclohexeno.

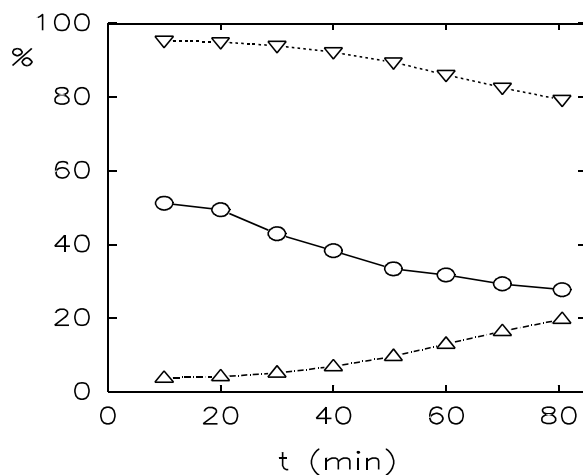


Figura V.1.2.3

Conversión total (●) y selectividades a ciclohexeno (▽) y ciclohexanona (△) vs tiempo, a 673 K, con el catalizador $\text{MgP}(\text{Cl},\text{Na})$ calcinado a 773 K.

A la vista de estos resultados pueden realizarse varias observaciones. La reacción de deshidratación ocurre a temperaturas inferiores que la de deshidrogenación, llegando a competir

esta última sólo a partir de 723 K, en estas condiciones. Por otro lado, se produce mayor pérdida de actividad en la deshidratación, manteniéndose en la deshidrogenación, por lo que los centros que catalizan cada una de estas reacciones deben ser diferentes. Uno y otro producto se originarían en reacciones paralelas sobre centros que son activos a distintas temperaturas.

En la figura V.1.2.4 se muestran las curvas de conversión a ciclohexanona frente al tiempo, para el catalizador $\text{NaMgP}(\text{Cl}, \text{Na}, \Delta\text{C})$, obtenido a partir de cloruro de magnesio y fosfato bisódico y sometido a digestión con carbonato sódico a 323-343 K. Este catalizador es muy selectivo hacia la deshidrogenación, >93 % a 673 K y >98 % a 723 y 773 K.

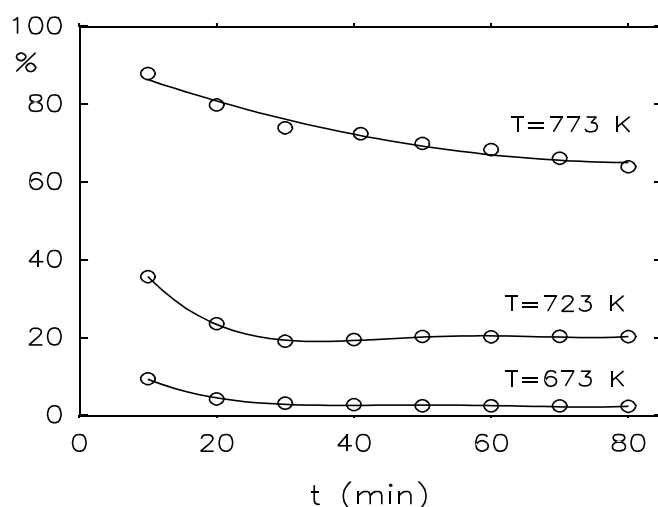


Figura V.1.2.4

Conversión a ciclohexanona vs tiempo, con el catalizador $\text{NaMgP}(\text{Cl}, \text{Na}, \Delta\text{C})$, a tres temperaturas.

Cuando el sólido $\text{NaMgP}(\text{Cl}, \text{Na}, \Delta\text{C})$ calcinado a 773 K se lava con agua y se calcina de nuevo, obteniéndose el sólido $\text{NaMgP}(\text{Cl}, \text{Na}, \Delta\text{C}, 773, \text{l})$, se modifican, claramente, las propiedades morfológicas y químico-superficiales. En la figura V.1.2.5 se da la conversión y las selectividades a ciclohexeno y ciclohexanona para este sólido. Como puede apreciarse, el efecto de lavado es decisivo en la actividad y selectividad catalíticas. Este sólido así tratado produce predominantemente ciclohexeno, con una selectividad superior al 85 %, al contrario que el sólido no tratado que produce, selectivamente, ciclohexanona.

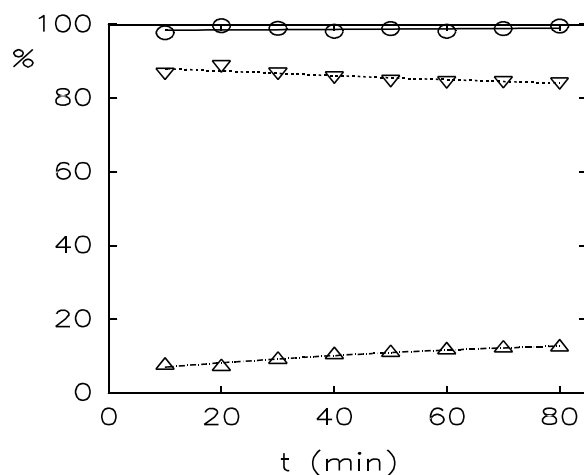


Figura V.1.2.5

Conversión total (°) y selectividades a ciclohexeno (▽) y ciclohexanona (Δ) vs tiempo, con el catalizador NaMgP(Cl,Na,ΔC), calcinado a 773 K y, posteriormente, lavado con agua a una temperatura de reacción de 773 K.

En la figura V.1.2.6 se muestran las curvas de conversión total y selectividades a ciclohexeno y ciclohexanona con el catalizador MgP(N,Na). Se trata de un sólido prácticamente selectivo hacia la deshidrogenación, aunque es menos activo que los sólidos vistos anteriormente.

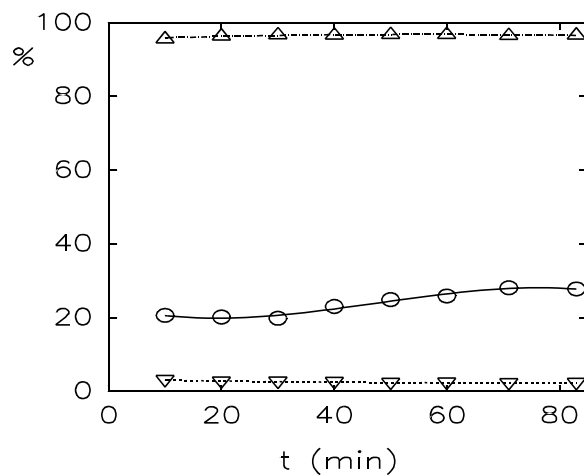


Figura V.1.2.6

Conversión total (°) y selectividades a ciclohexeno (▽) y ciclohexanona (Δ) vs tiempo, con el catalizador MgP(N,Na), a 773 K.

Esta reacción también se ha llevado a cabo sobre un ortofosfato de magnesio comercial, MgP_C. Este sólido produce a 773 K un 100 % de conversión total desde 0-80 min, obteniéndose

una conversión a ciclohexeno entre 92.5-95.5 %, produciéndose a partir de éste 1 y 3-metilciclopenteno en proporción 2.6-1.8 y 4.3-2.2, respectivamente. Por tanto, este sólido produce, selectivamente, deshidratación y una pequeña proporción de isomerización de ciclohexeno, lo que indica que su acidez Brönsted no debe ser suficientemente fuerte como para producir estos compuestos (146-148).

En las mismas condiciones de reacción empleadas para evaluar la actividad y selectividad de estos ortofosfatos, se ha llevado a cabo la reacción sobre dos óxidos de magnesio, uno comercial, MgO_C , y otro sintetizado de forma similar a $\text{NaMgP}(\text{Cl},\text{Na})$ pero sin añadir Na_2HPO_4 , denominado MgO_S .

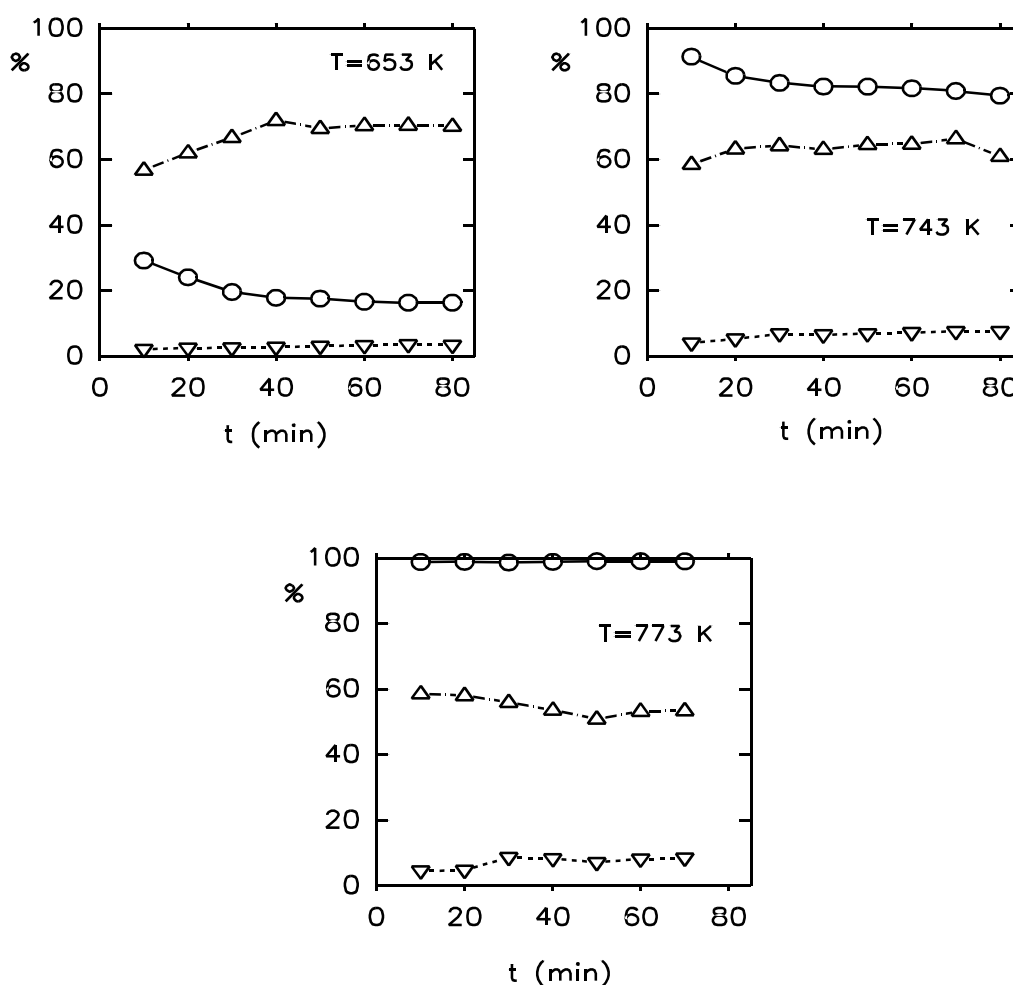


Figura V.1.2.7

Conversión total (●) y selectividades a ciclohexeno (▽) y ciclohexanona (Δ) vs tiempo, con el catalizador MgO_C , calcinado a 773 K, a tres temperaturas.

En la figura V.1.2.7 se muestran las curvas de conversión total y selectividad frente al tiempo con el sólido MgO_C , calcinado a 773 K, a 553, 743 y 773 K. Este sólido produce principalmente

la reacción de deshidrogenación, aunque también se produce ciclohexeno en pequeña proporción y numerosos compuestos de condensación de peso molecular elevado, que producen una disminución de la selectividad hacia el ciclohexeno y la ciclohexanona. Por el contrario, el sólido MgO_s produce, selectivamente ($\approx 99\%$), ciclohexanona. En la figura V.1.2.8 se dan las curvas de conversión a ciclohexanona vs. tiempo, a varias temperaturas. Manteniendo siempre esas características de selectividad, al aumentar la temperatura de reacción aumenta la ciclohexanona producida.

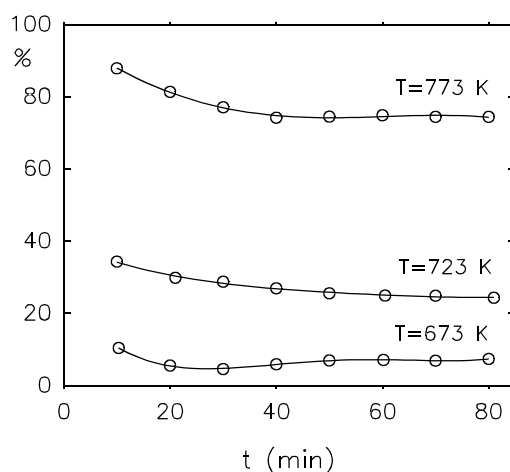


Figura V.1.2.8

Conversión a ciclohexanona vs tiempo para el catalizador MgO_s a 623, 723 y 773 K. El catalizador se ha calcinado a la misma temperatura de reacción.

En las mismas condiciones en que se han llevado a cabo las reacciones anteriores, se ha procedido con tres de los catalizadores anteriores, pero calcinados a 1073 K. En la figura V.1.2.9 se dan las curvas de conversión total para los catalizadores $\text{MgP}(\text{Cl},\text{Na})$, $\text{NaMgP}(\text{Cl},\text{Na},\Delta\text{C})$ y MgO_s . Con los dos últimos catalizadores se obtiene, casi de forma selectiva, ciclohexanona. El catalizador $\text{MgP}(\text{Cl},\text{Na})$, que producía en estas condiciones ambas reacciones, calcinado a 773 K, cuando se calina a 1073 K produce, mayoritariamente, deshidrogenación, habiendo casi perdido su actividad deshidratante. En todos los casos, la pérdida de actividad es notable.

El hecho de que el catalizador $\text{MgP}(\text{Cl},\text{Na})$ haya perdido casi por completo la actividad deshidratante puede indicar que el ciclohexeno se produce en centros ácidos de Brönsted, que se pierden por deshidratación con grupos vecinos, al aumentar la temperatura de calcinación. No obstante, hay que recordar que también se producían otros cambios estructurales como se ha puesto de manifiesto, por ejemplo, mediante difracción de rayos X.

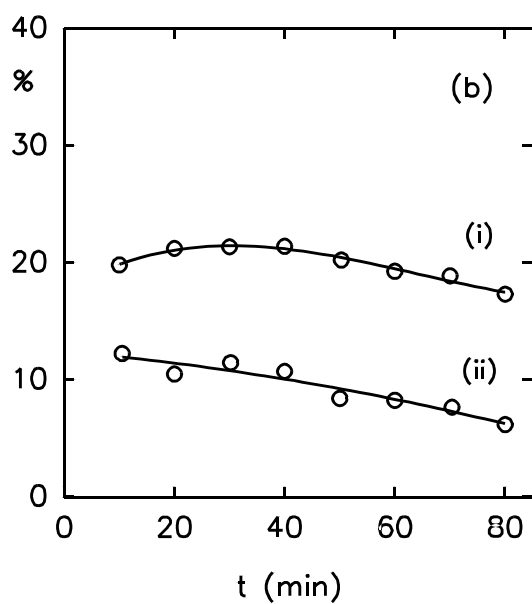
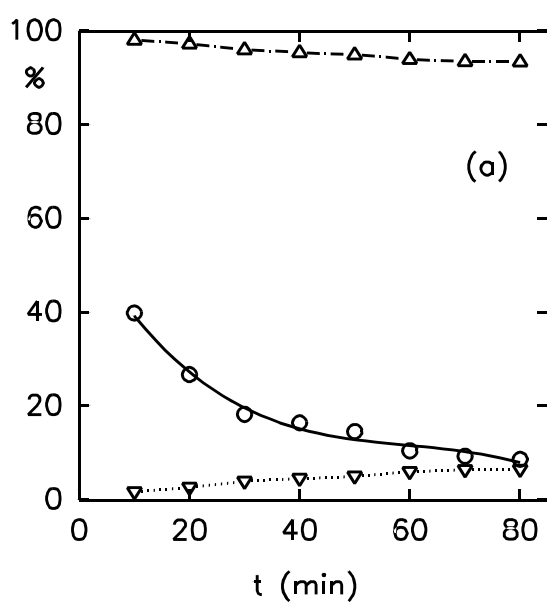


Figura V.1.2.9

Conversión total (\circ) y selectividades a ciclohexeno (∇) y ciclohexanona (Δ) con los catalizadores $\text{MgP}(\text{Cl}, \text{Na})$ (a), y $\text{NaMgP}(\text{Cl}, \text{Na}, \Delta\text{C})$ (i) y MgO_5 (ii) (b), calcinados a 1073 K.

V.1.2.2.2. ORTOFOSFATOS DE ZINC. COMPARACION CON OXIDOS DE ZINC

En la figura V.1.2.10 se muestra la conversión a ciclohexanona, con el catalizador NaZnP, a diferentes valores de tiempo espacial.

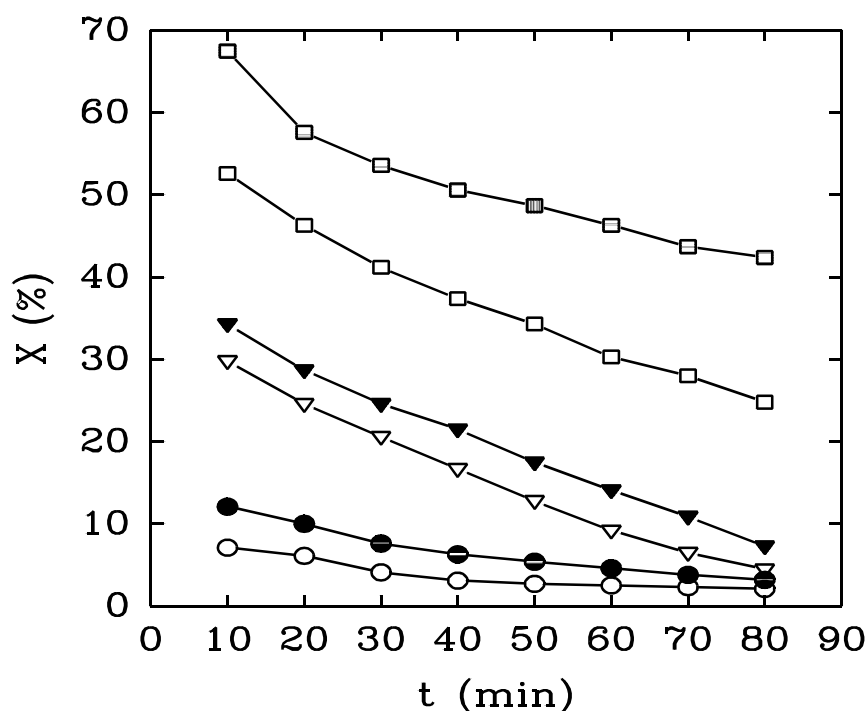


Figura V.1.2.10

Variación de la conversión a ciclohexanona (% en peso) en función del tiempo de reacción a 623 K, con el catalizador NaZnP calcinado a 673 K, a varios W/F (mol⁻¹ h g_{cat}): 1.8 (□), 3.7 (◻), 5.5 (▽), 7.4 (▼), 14.7 (●) y 22.1 (#).

Como puede observarse, se produce una disminución de la conversión a ciclohexanona al incrementarse el tiempo de reacción. Esta pérdida de actividad es, aproximadamente, lineal para todos los W/F ensayados, lo que sugiere que el catalizador se desactiva debido a la descomposición térmica del ciclohexanol y la ciclohexanona a carbón, o a la presencia de oligómeros superficiales resultantes de la policondensación de ciclohexanona, como proponen Lin y Wang (149). A menudo, a las olefinas se asocia una elevada capacidad para desactivar los catalizadores, debido a la facilidad con que pueden dar depósitos superficiales de carbón. Sin

embargo, en estas reacciones prácticamente no se producen olefinas entre los productos. Cualitativamente, la carbonatación también se incrementa con la temperatura de reacción.

En la tabla V.1.2.2 se dan los resultados obtenidos en la deshidratación-deshidrogenación del ciclohexanol, a varias temperaturas, con dos ortofosfatos, ZnP y NaZnP, y dos óxidos ZnO_C y ZnO_S. Tan sólo el catalizador ZnP produce ciclohexeno de forma apreciable, junto con ciclohexanona. Los demás sólidos únicamente producen ciclohexanona.

Tabla V.1.2.2. Resultados de conversión total (X_T) y parciales a ciclohexeno (X_{CHE}) y ciclohexanona (X_{CHONA}) y selectividad a ciclohexanona (S_{CHONA}) de los catalizadores sintetizados, a diferentes temperaturas de reacción.

| Catalizador | T _{calc} (K) | T _{reac} (K) | X_T | X_{CHE} | X_{CHONA} | S_{CHONA} |
|------------------|--------------------------|--------------------------|-------|-----------|-------------|-------------|
| ZnP | 673 | 623 | 19.9 | 7.4 | 12.3 | 0.62 |
| ZnP | 673 | 673 | 23.2 | 8.8 | 13.8 | 0.60 |
| ZnP | 723 | 723 | 71.8 | 9.1 | 69.4 | 0.86 |
| NaZnP | 673 | 623 | 24.9 | <0.1 | 24.8 | 1.00 |
| NaZnP | 673 | 673 | 55.1 | <0.1 | 55.0 | 1.00 |
| NaZnP | 723 | 723 | 92.9 | 0.3 | 91.7 | 0.99 |
| NaZnP | 773 | 623 | 29.3 | 0.0 | 29.1 | 1.00 |
| NaZnP | 773 | 773 | 99.5 | 0.2 | 99.0 | 0.99 |
| ZnO _S | 673 | 623 | 46.3 | 0.0 | 46.1 | 1.00 |
| ZnO _S | 673 | 673 | 73.2 | 0.0 | 73.0 | 1.00 |
| ZnO _S | 723 | 723 | 80.7 | <0.1 | 80.4 | 1.00 |
| ZnO _S | 773 | 773 | 94.9 | 0.1 | 94.0 | 0.99 |
| ZnO _C | 773 | 623 | 25.6 | 0.2 | 25.2 | 0.99 |

El proceso de digestión con Na₂CO₃ produce un sólido más selectivo que el de partida, en el proceso de deshidrogenación, lo mismo que sucedía en el caso del ortofosfato de magnesio.

Tanto los ortofosfatos como los óxidos de zinc son sólidos más activos que los correspondientes de magnesio, consiguiéndose conversiones similares a menores temperaturas.

V.1.3. DESHIDRATACION/DESHIDROGENACION DEL 2-HEXANOL

V.1.3.1. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

V.1.3.1.1. DESCRIPCION DEL REACTOR

Las reacciones se han llevado a cabo en un reactor tubular de vidrio de 6 mm de diámetro interno. La alimentación, en este caso 2-hexanol, se introduce por la parte superior del reactor mediante un propulsor SAGE 35. El catalizador, siempre en forma de polvo, se coloca en el reactor junto con bolitas de vidrio que lo dispersan para mejorar el paso de la alimentación a través del lecho, y evitar la formación de caminos preferenciales y el apelmazamiento del sólido. Sobre el lecho catalítico, el reactor está relleno de bolas de vidrio que actúan de evaporadores y precalentadores de la alimentación. Una vez que la alimentación se evapora es arrastrada por el gas portador, en todos los casos nitrógeno, que entra por la parte superior del reactor, hacia el lecho catalítico. Tras pasar a través del sólido, la mezcla de reacción entra en un refrigerante (enfriado por una mezcla agua-hielo). Por último, existe, en la parte inferior, un sistema colector de muestras que permite purgar los líquidos recogidos a diferentes tiempos de reacción. Los gases son expulsados al exterior.

El reactor se calienta mediante un horno conectado a un regulador de temperatura ICP TC-21, con precisión de ± 1 K.

V.1.3.1.2. ANALISIS DE LOS PRODUCTOS

Los líquidos recogidos a diferentes tiempos de reacción han sido analizados por cromatografía de gases. Se ha utilizado un cromatógrafo VARIAN 3400 equipado con un detector de ionización de llama. Los productos se han separado en una columna capilar de fenilsilicona, SPB-5, de 60 m y 0.25 mm de diámetro interno, con temperatura programada entre 308 y 423 K, con un gradiente de 15 K min^{-1} .

Los productos de reacción obtenidos se han identificado por comparación de su tiempo de retención con patrones comerciales y mediante Espectrometría de Masas.

La cuantificación de los productos de reacción se ha llevado a cabo mediante el uso de los factores de respuesta, calculados inyectando muestras binarias y ternarias de composición conocida de los productos obtenidos: hexeno, 2-hexanona y 2-hexanol. En este caso, los factores de respuesta han sido la unidad para estos compuestos.

V.1.3.1.2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

En general, las reacciones se han llevado a cabo con un flujo de N_2 de 40 mL min^{-1} y un peso de catalizador de 0.175 g . La alimentación, conteniendo únicamente 2-hexanol, se ha introducido en el reactor con un flujo de 3.88 mL h^{-1} .

La temperatura de reacción, casi siempre, ha sido de 773 K , ya que a esta temperatura compiten los procesos de deshidratación y deshidrogenación.

V.1.3.2. RESULTADOS

V.1.3.2.1. ORTOFOSFATOS DE MAGNESIO

V.1.3.2.1.1. INFLUENCIA DEL PROCEDIMIENTO DE SINTESIS

La mayor parte de los sólidos sintetizados se han aplicado en esta reacción. Se han realizado numerosas modificaciones en la síntesis de los ortofosfatos de magnesio siendo, por tanto, interesante llevar a cabo el estudio de la reactividad de los mismos.

En un apartado anterior se ha efectuado la reacción de conversión de ciclohexanol sobre varios ortofosfatos de magnesio. Estos primeros resultados han permitido conocer la extraordinaria influencia de algunas variables de síntesis en la selectividad del proceso. Teniendo en cuenta los datos anteriores, en este apartado van a ensayarse los sólidos sintetizados anteriormente y otros en los que se han introducido nuevas variables de síntesis.

En la tabla V.1.3.1 se dan los valores de conversión total y selectividades a hexenos isómeros y hexanona, a un tiempo de reacción de 120 min. Todos los sólidos se han calcinado a 773 K. En la tabla se indica, además el nombre de cada sólido, la sal de partida de magnesio y la fuente de fosfato empleada, así como el agente de precipitación utilizado, para facilitar la comparación entre las diferentes síntesis llevadas a cabo.

Tabla V.1.3.1. Conversión total y selectividades a hexenos y 2-hexanona para varios ortofosfatos de magnesio en función del método de preparación seguido. $T_{\text{reac}}=773$ K.

| SOLIDO | Fuente de Mg | Fuente de P | Agente ppción. | X_T (% mol) | S_{HENOS} | S_{HONA} |
|---------------|-----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|---------------|--------------------|-------------------|
| MgP(OH,H) | Mg(OH) ₂ | H ₃ PO ₄ | - | 100 | 0.964 | 0.027 |
| MgP(Cl,H) | MgCl ₂ | " | NaOH | 12.7 | 0.209 | 0.729 |
| MgP(Cl,H,op) | " | " | epoxipropano | 100 | 0.994 | 0.006 |
| MgP(Cl,H,C) * | " | " | Na ₂ CO ₃ | 100 | 0.990 | 0.010 |
| MgP(Cl,Na) | " | Na ₂ HPO ₄ | NaOH | 20.7 | 0.108 | 0.864 |
| MgP(N,H) | Mg(NO ₃) ₂ | H ₃ PO ₄ | " | 14.0 | 0.056 | 0.899 |
| MgP(N,Na) † | " | Na ₂ HPO ₄ | " | 8.6 | - | 0.903 |

Condiciones de reacción: flujo N₂, 40 mL min⁻¹; peso catalizador, 0.175 g; flujo alimentación, 3.88 mL h⁻¹; T=773 K; y $t_{\text{reac}}=120$ min.

*, independientemente del pH final de precipitación.

†, se obtienen productos de mayor peso molecular, en pequeña proporción.

De la tabla V.1.3.1 pueden extraerse algunas conclusiones. En primer lugar, cabe destacar que el procedimiento de síntesis seguido es decisivo en la actividad y selectividad que muestra el sólido al aplicarlo a la conversión del 2-hexanol.

El factor que más parece influir en la selectividad del proceso es el agente de precipitación empleado. Cuando se utiliza Na_2CO_3 o $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (óxido de propileno), que son bases relativamente débiles, se obtienen catalizadores muy selectivos hacia los procesos de deshidratación, en contraste con los precipitados con una base más fuerte como NaOH que producen deshidrogenación, principalmente, aún cuando en los catalizadores comparados las fuentes de Mg y de P sean las mismas. Además, el pH final de la masa de reacción no parece ser primordial, puesto que cuando se utilizó Na_2CO_3 como agente precipitante se separó una parte del sólido a $\text{pH}=7$ y otra a $\text{pH}=9$, manifestando ambos, junto con el precipitado a $\text{pH}=9$ y lavado, la misma selectividad en el proceso.

El sólido $\text{MgP}(\text{OH},\text{H})$ presenta características similares a los sólidos no precipitados con NaOH . Durante la síntesis de este sólido no se utilizó agente de precipitación alguno. Todos estos materiales presentan, a su vez, parecido comportamiento al ortofosfato comercial MgP_C , que produce una conversión total cercana al 100 %, prácticamente selectiva hacia hexenos. Aun cuando la reacción se lleve a cabo en otras condiciones, produciéndose variaciones en la conversión, la selectividad del proceso no varía.

También se observa en estos resultados influencia por parte de la sal de magnesio de partida. Así, para sólidos de síntesis análoga, como $\text{MgP}(\text{Cl},\text{H})$ y $\text{MgP}(\text{N},\text{H})$ o $\text{MgP}(\text{Cl},\text{Na})$ y $\text{MgP}(\text{N},\text{Na})$ parece ser que el sólido sintetizado a partir de MgCl_2 es menos selectivo hacia la producción de hexanona que el sintetizado a partir de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, en cada uno de los casos.

De igual forma, para sólidos en que se ha empleado la misma sal de magnesio y el mismo agente de precipitación, la fuente de P también tiene influencia en la selectividad. Comparando sólidos como $\text{MgP}(\text{Cl},\text{H})$ y $\text{MgP}(\text{Cl},\text{Na})$ o $\text{MgP}(\text{N},\text{H})$ y $\text{MgP}(\text{N},\text{Na})$ se deduce que el empleo de Na_2HPO_4 como fuente de P da lugar a catalizadores más selectivos hacia la deshidrogenación que con el empleo de H_3PO_4 .

Como puede apreciarse de los datos anteriores, los ortofosfatos de magnesio presentan una gran variabilidad en la selectividad del proceso, en función del método de preparación seguido. No se ha encontrado una correlación clara entre las propiedades químico-texturales de los sólidos y la selectividad encontrada. Sin embargo, sí existen diferencias estructurales importantes entre los sólidos que producen, selectivamente, deshidratación y los que dan lugar, preferentemente, deshidrogenación. Así, los primeros corresponden a los sólidos con mayor coincidencia con la estructura de $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ y más cristalinos, mientras que los segundos presentan mayor complejidad estructural, incluso pudiéndose distinguir estructuras de fosfatos mixtos de sodio y magnesio, sobre todo, calcinados por encima de 773 K, como pudo comprobarse mediante los análisis de rayos X y ATG-ATD. Además, se comprobó mediante IR que los sólidos que

producen mayor actividad en la deshidratación presentan una mayor absorción en la zona de vibraciones de grupos OH.

V.1.3.2.1.2. INFLUENCIA DE TRATAMIENTOS DE LAVADO

Algunos de los sólidos sintetizados han sido sometidos a un proceso de lavado, ya descrito en el capítulo de síntesis, bien con agua destilada o bien con alcohol isopropílico.

El tratamiento de lavado con agua va a producir una eliminación de especies solubles provocando una disminución de sales residuales coprecipitadas junto con el sólido. Por tanto, este tratamiento puede dar lugar a cambios morfológicos y químico-texturales importantes. También va a producir cambios estructurales decisivos, como se ha visto en las secciones de caracterización de los sólidos.

El tratamiento de lavado con isopropanol puede producir un fenómeno de solubilización de algunas especies superficiales, aunque cabe prever que en menor medida que en el caso del agua. Por otro lado, se ha comprobado que en la síntesis de AlPO_4 es beneficioso el lavado con alcohol isopropílico para conseguir una elevada superficie en el sólido (150), ya que el agua que queda empapada en éste produce, al ser eliminada, una compactación del sólido disminuyendo su superficie. En nuestro caso, el lavado con agua pretende producir este fenómeno.

Estos tratamientos han sido aplicados en los catalizadores más selectivos hacia procesos de deshidrogenación que coinciden, en general, con los que en su procedimiento de síntesis se ha empleado NaOH como agente precipitante. Recordemos que estos sólidos son los que presentan por rayos X más bandas no asignables a ortofosfatos de magnesio debidas, por tanto, a especies coprecipitadas en los mismos. También se ha realizado un tratamiento de lavado con agua en el sólido $\text{MgP}(\text{Cl}, \text{H}, \text{C})$, precipitado a $\text{pH}=9$, pero no se ha encontrado ninguna diferencia en cuanto a la selectividad del proceso. En estas condiciones de reacción todos los catalizadores presentan una gran actividad ($X_T \approx 100\%$) y no es posible hacer deducciones de estos resultados.

En las tablas V.1.3.2, V.1.3.3 y V.1.3.4 se dan los resultados obtenidos en la conversión del 2-hexanol sobre varios catalizadores. También se dan los datos para los catalizadores no tratados a efectos de comparación. Las condiciones de reacción han sido: flujo de N_2 , 40 mL min^{-1} ; peso de catalizador, 0.175 g ; y $T=773 \text{ K}$.

Tabla V.1.3.2. Conversión total y selectividades hacia hexenos y hexanona para el sólido MgP(Cl,H) sometido a tratamientos de lavado. T=773 K. $t_{\text{reac}}=120$ min.

| SOLIDO | X_T (% mol) | S_{HENOS} | S_{HONA} |
|-------------|---------------|--------------------|-------------------|
| MgP(Cl,H) | 12.7 | 0.209 | 0.729 |
| MgP(Cl,H,i) | 9.9 | 0.203 | 0.699 |
| MgP(Cl,H,l) | 61.5 | 0.789 | 0.198 |

Tabla V.1.3.3. Conversión total y selectividades hacia hexenos y hexanona para el sólido MgP(N,H) sometido a tratamientos de lavado. T=773 K. $t_{\text{reac}}=120$ min.

| SOLIDO | X_T (% mol) | S_{HENOS} | S_{HONA} |
|------------|---------------|--------------------|-------------------|
| MgP(N,H) | 14.0 | 0.056 | 0.899 |
| MgP(N,H,i) | 21.5 | 0.046 | 0.896 |
| MgP(N,H,l) | 44.3 | 0.751 | 0.239 |

Tabla V.1.3.4. Conversión total y selectividades hacia hexenos y hexanona para el sólido MgP(N,Na) sometido a tratamiento de lavado con agua destilada. T=773 K. $t_{\text{reac}}=120$ min.

| SOLIDO | X_T (% mol) | S_{HENOS} | S_{HONA} |
|-------------|---------------|--------------------|-------------------|
| MgP(N,Na) | 8.6 | - | 0.903 |
| MgP(N,Na,l) | 85.8 | 0.907 | 0.082 |

Como se desprende de los resultados expuestos, el tratamiento de lavado con agua es el que produce un cambio más importante en la conversión y selectividad del proceso.

El tratamiento de lavado con alcohol isopropílico apenas produce modificaciones en la reacción. Quizás, en algún caso, puede mejorar algo la actividad, pero la selectividad no se altera. Esto es lo que cabía esperar a la vista de los estudios estructurales y químico-texturales que ponían de manifiesto la escasa modificación del sólido, como consecuencia de este tratamiento.

El tratamiento de lavado con agua destilada sí tiene un efecto muy importante sobre la reacción a la que se utiliza como catalizador. En todos los casos se produce un incremento de la conversión total. Debe realizarse la comparación de estos datos para evaluar el efecto del lavado en términos relativos ya que, aunque el tratamiento de lavado ha sido similar, los sólidos tienen diferente composición y, por tanto, dicho tratamiento no va a producir efectos perfectamente comparables. Sin embargo, es evidente que se produce un aumento de la conversión total que va acompañado de una inversión de la selectividad, es decir, el catalizador pasa de producir

preferentemente el producto de deshidrogenación a deshidratar en su mayoría el 2-hexanol.

El caso del sólido $\text{MgP}(\text{N},\text{Na},\text{I})$ es el más drástico, llegándose a producir casi únicamente deshidratación tras el lavado, cuando el sólido no tratado, prácticamente, no daba lugar a hexenos. Cuando este sólido se calcina a 1073 K da una conversión total inferior al 2 %.

Estos resultados corroboran las observaciones realizadas anteriormente, ya que el proceso de lavado con agua produce sólidos carentes en mayor medida de sustancias extrañas al $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$. Es decir, el lavado produce sólidos similares a los precipitados con carbonato sódico u óxido de propileno, o a los obtenidos a partir de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y H_3PO_4 . Por otro lado, el lavado produce, como se ha comprobado, un aumento de superficie, acidez y basicidad de los sólidos.

Tabla V.1.3.5. Conversión total y selectividades hacia hexenos y hexanona para el sólido $\text{MgP}(\text{Cl},\text{H},\text{IC})$ sometido a tratamientos de lavado. $T=773\text{ K}$. $t_{\text{reac}}=120\text{ min}$.

| SOLIDO | X_T (% mol) | S_{HENOS} | S_{HONA} |
|---|---------------|--------------------|-------------------|
| $\text{MgP}(\text{Cl},\text{H},\text{IC})$ | 6.4 | 0.127 | 0.809 |
| $\text{MgP}(\text{Cl},\text{H},\text{IC},\text{i})$ | 26.9 | 0.113 | 0.835 |
| $\text{MgP}(\text{Cl},\text{H},\text{IC},\text{l})$ | 29.3 | 0.287 | 0.667 |

Tabla V.1.3.6. Conversión total y selectividades hacia hexenos y hexanona para el sólido $\text{MgP}(\text{N},\text{H},\text{IC})$ sometido a tratamientos de lavado. $T=773\text{ K}$. $t_{\text{reac}}=120\text{ min}$.

| SOLIDO | X_T (% mol) | S_{HENOS} | S_{HONA} |
|--|---------------|--------------------|-------------------|
| $\text{MgP}(\text{N},\text{H},\text{IC})$ | 10.7 | - | 0.980 |
| $\text{MgP}(\text{N},\text{H},\text{IC},\text{i})$ | 26.5 | 0.022 | 0.917 |
| $\text{MgP}(\text{N},\text{H},\text{IC},\text{l})$ | 38.3 | 0.663 | 0.310 |

Para dos de los sólidos anteriores, $\text{MgP}(\text{Cl},\text{H})$ y $\text{MgP}(\text{N},\text{H})$, se ha realizado un tratamiento, descrito en el apartado de síntesis (sección III.3), consistente en agitarlo en una disolución concentrada de Na_2CO_3 en agua. Pues bien, el efecto de este tratamiento no produce los cambios observados cuando se trata con agua destilada. En las tablas V.1.3.5 y V.1.3.6 se dan los resultados en la conversión del 2-hexanol.

Comparando los resultados de estas tablas con los que se dan en las tablas V.1.3.2 y V.1.3.3 se deduce que este tratamiento de lavado con una disolución de Na_2CO_3 no produce un cambio en la selectividad del proceso y, además, hace disminuir la conversión total en ambos casos, contrariamente a lo que ocurría en el caso del tratamiento sólo con agua destilada. A su vez, el

tratamiento de lavado posterior de estos sólidos produce, por un lado, un aumento de la conversión manteniendo la selectividad a hexanona en el caso del lavado con isopropanol y, por otro, un incremento de la conversión y de la selectividad a hexenos al lavar con agua, aunque varía bastante de un sólido a otro.

V.1.3.2.1.3. INFLUENCIA DE LA IMPREGNACION DE UN ORTOFOSFATO DE MAGNESIO COMERCIAL CON Na_2CO_3 .

En la tabla V.1.3.7 se dan los resultados en la conversión del 2-hexanol con un ortofosfato de magnesio comercial impregnado con Na_2CO_3 en tres proporciones diferentes. Este proceso se ha llevado a cabo para estudiar el papel que pueden desarrollar pequeñas cantidades de Na_2CO_3 depositadas en la superficie del sólido.

Tabla V.1.3.7. Conversión total y selectividad a hexenos y hexanona con un ortofosfato de magnesio comercial impregnado con Na_2CO_3 . $T=773\text{ K}$. $t_{\text{reac}}=120\text{ min}$.

| IMPREGNACION (% peso) | X_T (% mol) | S_{HENOS} | S_{HONA} |
|--------------------------|------------------|--------------------|-------------------|
| 0 | 97.1 | 0.982 | 0.017 |
| 1 | 79.7 | 0.952 | 0.045 |
| 5 | 40.7 | 0.804 | 0.190 |
| 10 | 29.3 | 0.531 | 0.463 |
| Na_2CO_3 | 3.9 | - | 1.000 |

De los datos anteriores se desprenden dos hechos interesantes. Por un lado, la impregnación con cantidades crecientes de Na_2CO_3 produce un descenso de la conversión total y, por otro, un aumento en la selectividad a hexanona.

El descenso en la conversión total puede estar relacionado con la disminución de la acidez encontrada por valoración con ciclohexilamina. En cuanto a la basicidad, los valores obtenidos por titulación con fenol, son en todos los casos, muy pequeños -en muchos casos, en el límite de la detección-, por lo que no sería muy riguroso realizar una comparación entre los mismos. Sin embargo, es indudable que el Na_2CO_3 confiere cierta basicidad al sólido. El carbonato sódico es un sólido fundamentalmente básico, que cataliza la reacción de Knoevenagel entre benzaldehído y malononitrilo (151), reacción que se lleva a cabo a través de centros básicos, capaces de generar carbaniones. Al ser el ortofosfato de magnesio un sólido de baja superficie, la impregnación con Na_2CO_3 no producirá una dispersión apreciable del mismo o, por el contrario, podría cerrar algún tipo de poro, por lo cual no se produce un incremento de la basicidad, valorada con fenol. En todo caso, el Na_2CO_3 posee un número de centros básicos pequeño pero tiene una actividad

comparable a otros sólidos típicamente básicos con mayor número de centros (152-155).

En las mismas condiciones de reacción (773 K) el Na_2CO_3 es, prácticamente, inactivo mostrando una conversión inferior al 4 % en 2-hexanona.

El aumento de la actividad deshidrogenante, con la cantidad de Na_2CO_3 impregnado, podría explicar parte del efecto observado en el lavado de los sólidos $\text{MgP}(\text{Cl},\text{H})$ y $\text{MgP}(\text{N},\text{H})$ con una disolución de carbonato sódico. También podría provocar un efecto sinérgico en el caso del $\text{NaMgP}(\text{Cl},\text{Na},\Delta\text{C})$.

V.1.3.2.2. PIROFOSFATOS DE MAGNESIO

Todos los pirofosfatos de magnesio son selectivos en la deshidratación del 2-hexanol. El sólido MgPP_C , calcinado a 773 K, produce una conversión total >95 %. La conversión es algo menor al cabo de los 120 min para el sólido $\text{MgPP}(\text{OH},\text{H})$, calcinado a 923 K, y sigue disminuyendo la conversión conforme aumenta la temperatura de calcinación del sólido comercial, de tal forma que cuando el catalizador se calcina a 1073 K, la conversión total es inferior al 8 %.

V.1.3.2.3. ORTOFOSFATOS DE MAGNESIO Y SODIO

En la figura V.1.3.1 se dan las curvas de conversión a 2-hexanona con el catalizador $\text{NaMgP}(\text{Cl},\text{Na},\Delta\text{C})$ a diferentes W/F. En todos los casos la selectividad es 1 hacia la hexanona.

En la figura V.1.3.2 se representa la conversión total y la selectividad a hexenos y hexanona con el catalizador $\text{NaMgP}(\text{MgHP},\text{Na})$. Este sólido, en el que se había reconocido NaMgPO_4 en su estructura, presenta una buena actividad en esta reacción dando lugar tanto al producto de deshidratación como el de deshidrogenación. Cabe destacar el hecho de que este fosfato mixto fue sintetizado a partir de $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, que es precursor de $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ al calcinarlo solo. Sin embargo, la selectividad que presentan ambos sólidos es muy diferente, ya que el pirofosfato de magnesio no tiene actividad deshidrogenante.

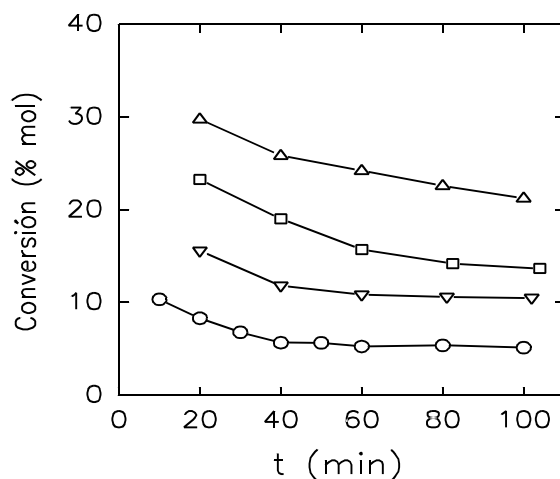


Figura V.1.3.1

Conversión a 2-hexanona vs tiempo para el catalizador $\text{NaMgP}(\text{Cl}, \text{Na}, \Delta\text{C})$, a diferentes W/F: 2.41 (o), 4.88 (▽), 5.69 (Q) y 6.50 (Δ). $T_{\text{reac}} = 773 \text{ K}$.

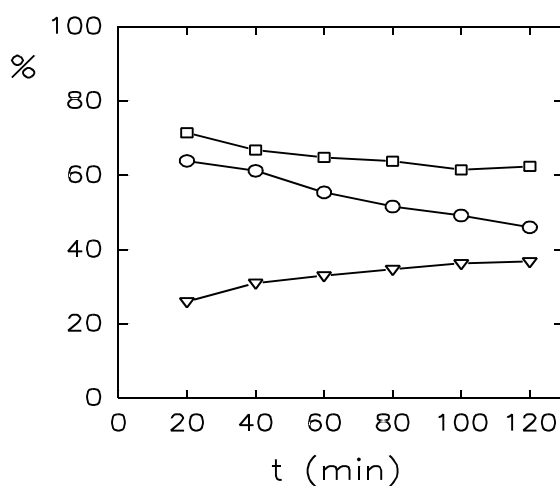


Figura V.1.3.2

Conversión total (o) y selectividad a hexenos (▽) y 2-hexanona (Q) con el catalizador $\text{NaMgP}(\text{MgHP}, \text{Na})$. $T_{\text{reac}} = 773 \text{ K}$.

Estos resultados permiten confirmar la posible responsabilidad de especies del tipo de ortofosfatos de sodio y magnesio en la actividad deshidrogenante de algunos de los sólidos anteriores. Por otro lado, el $\text{NaMgP}(\text{Cl}, \text{Na}, \Delta\text{C})$ manifiesta la actividad que cabía esperar de acuerdo con los resultados ya comentados de la deshidrogenación del ciclohexanol.

V.1.3.2.4. SISTEMAS A BASE DE ORTOFOSFATO Y OXIDO DE MAGNESIO

Los resultados obtenidos en la conversión del 2-hexanol para los sistemas sintetizados a partir de hidróxido de magnesio y ácido fosfórico se dan en la tabla V.1.3.8.

Tabla V.1.3.8. Conversión total y selectividad a hexenos y 2-hexanona con los sistemas sintetizados a partir de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y H_3PO_4 . $T=773\text{ K}$. $t_{\text{reac}}=120\text{ min}$.

| CATALIZADOR | X_T (% mol) | S_{HENOS} | S_{HONA} |
|--------------------------------|---------------|--------------------|-------------------|
| MgO_C | 41.3 | 0.149 | 0.694 |
| $\text{MgO}^{75}\text{P}^{25}$ | 39.9 | 0.582 | 0.401 |
| $\text{MgO}^{50}\text{P}^{50}$ | 82.7 | 0.805 | 0.186 |
| $\text{MgO}^{25}\text{P}^{75}$ | 100 | 0.972 | 0.028 |

En la tabla V.1.3.9 se dan los resultados en la conversión del 2-hexanol con los sistemas a base de ortofosfato y óxido de magnesio obtenidos a partir de carbonato básico de magnesio. Recordemos que la calcinación de este sólido produce MgO .

Tabla V.1.3.10. Conversión total y selectividad a hexenos y 2-hexanona con los sistemas sintetizados a partir de carbonato básico de magnesio y H_3PO_4 . $T=773\text{ K}$. $t_{\text{reac}}=120\text{ min}$.

| CATALIZADOR | X_T (% mol) | S_{HENOS} | S_{HONA} |
|---------------------------------|---------------|--------------------|-------------------|
| CARBAS* | 34.1 | 0.045 | 0.907 |
| $\text{CMgO}^{75}\text{P}^{25}$ | 78.9 | 0.400 | 0.571 |
| $\text{CMgO}^{50}\text{P}^{50}$ | 30.4 | 0.567 | 0.419 |
| $\text{CMgO}^{25}\text{P}^{75}$ | 98.1 | 0.933 | 0.061 |

*, peso de catalizador= 0.0875 g. En el resto, 0.175 g. El sólido CARBAS es muy voluminoso ocasionando problemas en el reactor.

Junto a los hexenos y la 2-hexanona, en algunos casos, se producen compuestos de condensación de elevado peso molecular, que producen una disminución de la selectividad a los otros productos.

Los resultados obtenidos en la conversión del 2-hexanol reflejan las buenas propiedades químico-texturales que presentan estos sistemas.

A la vista de los resultados expuestos puede llegarse a una serie de conclusiones. En primer lugar, existe una clara correlación entre el contenido de P en el sistema y la selectividad en la conversión del 2-hexanol. Tanto en un grupo como en el otro, la selectividad hacia los hexenos disminuye, aumentando hacia la hexanona, a medida que disminuye el contenido en P del

catalizador. De esta forma, cambiando este contenido, es decir, modificando la proporción ortofosfato-óxido, puede conseguirse variar la selectividad del proceso utilizando catalizadores muy selectivos hacia productos de deshidratación o de deshidrogenación. Por otro lado, la selectividad que manifiestan estos sólidos está relacionada con sus propiedades químico-texturales. Así, existe una correlación entre los valores de basicidad (sección IV.3.3.2.3.1) y la selectividad hacia la hexanona. Al aumentar la basicidad, obtenida por valoración con fenol, se produce un incremento en la selectividad a hexanona, producto de deshidrogenación, y viceversa.

También se observa que la selectividad a hexanona es mayor, comparando sólidos con la misma proporción de P, en la serie sintetizada a partir de carbonato básico de magnesio que en la sintetizada a partir de hidróxido de magnesio. De hecho, un óxido de magnesio obtenido por calcinación del carbonato básico es más selectivo a 2-hexanona que el obtenido por calcinación del hidróxido.

Se ha llevado a cabo esta reacción con dos de los sistemas sintetizados a partir de Na_2HPO_4 y $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Los resultados se muestran en la tabla V.1.3.11.

Tabla V.1.3.11. Conversión total y selectividades a hexenos y 2-hexanona, con los sistemas $\text{MgOP1}(\text{OH},\text{Na})$ y $\text{MgOP2}(\text{OH},\text{Na},\text{l})$. $T=773\text{ K}$. $t_{\text{reac}}=120\text{ min}$.

| SOLIDO | X_T (% mol) | S_{HENOS} | S_{HONA} |
|--|---------------|--------------------|-------------------|
| $\text{MgOP1}(\text{OH},\text{Na})$ | 41.6 | 0.047 | 0.923 |
| $\text{MgOP1}(\text{OH},\text{Na},\text{l})$ | 100 | 0.060 | 0.858 |

Estos sólidos presentan una elevada selectividad en la producción de 2-hexanona. Sin embargo, la estructura de estos sólidos no está tan bien caracterizada, como en los sistemas anteriores, aunque mediante rayos X se ha podido confirmar la presencia de MgO y NaMgPO_4 . No obstante, presentan una buena actividad y selectividad, lo que los convierte en excelentes catalizadores.

La relación entre el contenido de P en los sistemas y la selectividad del proceso puede hacer pensar en la participación de centros ácidos de Brönsted del tipo P-OH , en la reacción de deshidratación. Este razonamiento también estaría de acuerdo con el incremento observado en la actividad deshidratante de aquellos sólidos lavados con agua o no precipitados con NaOH , y con la elevada pérdida de actividad (especialmente deshidratante) de los sólidos calcinados a 1073 K . No obstante, no puede descartarse que una parte de la actividad deshidratante que manifiestan estos sólidos pueda atribuirse a la existencia de iones Mg^{2+} , que actúan como centros ácidos de Lewis débiles, o a los centros básicos, aunque, en todo caso, sería mucho menor como se aprecia de los resultados obtenidos con el sólido MgO_c y de los sistemas correspondientes, por ejemplo.

Finalmente, podemos, pues, concluir destacando la versatilidad que presentan estos sólidos como catalizadores de la conversión de alcoholes. Esto los hace potencialmente muy útiles para

su aplicación catalítica a otros procesos de Síntesis Orgánica.

V.1.4. DESHIDROGENACION DE ALCOHOLES

V.1.4.1. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Se ha utilizado el mismo reactor descrito en el apartado V.1.2.1.1 de esta Memoria.

De igual modo, el análisis de los productos se ha llevado a cabo según se ha indicado en el apartado V.1.2.1.2 de esta Memoria.

Se han utilizado las siguientes condiciones de reacción: caudal de N_2 , 100 mL min⁻¹; flujo de alimentación, 0.47 mL min⁻¹; peso de catalizador, 4 g; y tiempo espacial, 0.15 h. La temperatura de reacción varía según cada caso.

V.1.4.2. RESULTADOS

Se ha llevado a cabo la reacción de deshidrogenación de alcoholes sobre dos ortofosfatos mixtos, uno de magnesio y sodio, NaMgP(Cl,Na,ΔC), y otro de zinc y sodio, NaZnP, ambos muy selectivos en esta reacción. Al utilizar alcoholes de cadena corta hemos excluido a aquellos catalizadores que produzcan deshidratación (olefinas volátiles) que podrían llevarnos a balances de materia incompletos.

Tabla V.1.4.1. Actividad y selectividad en la conversión de diversos alcoholes con el sólido NaMgP(Cl,Na,ΔC).

| Alcohol | X_T^* (%) | S^* | X_T^+ (%) | S^+ |
|-------------------|-------------|-------|-------------|-------|
| 1-Propanol | 7.3 | 0.76 | 7.6 | 0.79 |
| 1-Butanol | 16.3 | 0.85 | 17.3 | 0.88 |
| Isobutanol | 30.6 | 0.98 | - | - |
| 1-Hexanol | 34.6 | 0.88 | 22.6 | 0.88 |
| 1-Octanol | 31.7 | 0.90 | 30.8 | 0.93 |
| Isopropanol | 41.6 | 0.95 | 39.7 | 0.95 |
| 2-Butanol | 58.9 | 0.98 | 51.3 | 0.99 |
| 2-Pentanol | 60.1 | 0.97 | 55.7 | 0.97 |
| Ciclohexanol | 87.9 | 0.98 | 64.0 | 0.99 |
| Alcohol Bencílico | 13.5 | 0.98 | 12.8 | 0.98 |

X_T : conversión total (% mol); S : selectividad= moles compuesto carbonílico/moles totales convertidos;

* , $t_{\text{reac}} = 10$ min.; $^+$, $t_{\text{reac}} = 80$ min. Condiciones de reacción: $T=773$ K, $W/F=0.15$ h, Flujo $N_2=100$ mL min⁻¹.

En la tabla V.1.4.1 se dan los resultados de actividad y selectividad del catalizador NaMgP(Cl,Na,ΔC) en la conversión de varios alcoholes.

En la tabla V.1.4.2 y V.1.4.3 aparecen los valores de actividad y selectividad en la conversión de alcoholes primarios y secundarios, respectivamente, a 623 K con el sólido NaZnP calcinado a 673 K.

En estas tablas también se da el porcentaje de volumen colectado a la salida del reactor. En todos los casos es elevado, lo que indica que la cantidad de sustancias de bajo peso molecular producida es pequeña.

Tabla V.1.4.2. Conversión y selectividad a aldehído, obtenida en la deshidrogenación de alcoholes primarios, con el catalizador NaZnP.

| Alcohol | X_T^* (%) | S^* | X_T^+ (%) | S^+ | R |
|-------------------|-------------|-------|-------------|-------|----|
| n-Propanol | 2.8 | 0.75 | 2.8 | 0.91 | 85 |
| n-Butanol | 3.9 | 0.87 | 2.4 | 0.92 | 92 |
| Isobutanol | 4.2 | 0.76 | 3.9 | 1.00 | - |
| n-Pentanol | 5.2 | 0.88 | 4.5 | 0.85 | 94 |
| n-Hexanol | 7.1 | 0.90 | 7.2 | 0.89 | - |
| 1-Octanol | 7.8 | 0.99 | 4.9 | 0.98 | 94 |
| Alcohol Bencílico | 9.9 | 0.98 | 4.2 | 0.98 | 73 |

R: volumen colectado en %; para el resto de los símbolos ver tabla V.1.4.1.

Condiciones de reacción: T=623 K, W/F=0.15 h, Flujo N_2 =100 mL min⁻¹.

De los datos obtenidos, tanto para un catalizador como para otro, se deduce que los alcoholes secundarios se oxidan más fácilmente que los primarios. Kurina y Morozov (156) han estudiado la oxidación de alcoholes C₁-C₄, encontrando que cuanto más complejo es el alcohol, más fácilmente dan reacciones secundarias. Así, asociaron estos resultados con la disminución de la fortaleza del enlace (COH)-H a medida que se incrementa el tamaño molecular. De este modo, los alcoholes secundarios serían más fáciles de oxidar que los primarios.

Los resultados de conversión obtenidos a los 10 min revelan que la conversión y selectividad hacia aldehído o cetona se incrementan con el aumento del peso molecular del alcohol. Sin embargo, para el caso del catalizador NaZnP, aunque esto se cumple también a largos tiempos de reacción (80 min) para los alcoholes secundarios, no lo hace para los primarios, probablemente como resultado de la ligera desactivación del catalizador, cuya extensión depende del aldehído producido. Dicha desactivación ha sido particularmente importante en el caso del 3-hexanol.

La conversión para alcoholes primarios se mejora, sustancialmente, aumentando la temperatura de reacción a 773 K, aunque la selectividad hacia los aldehídos disminuye (tabla V.1.4.4). En estas condiciones, se detectan pequeñas cantidades de productos de condensación que causan un descenso adicional de la selectividad, que disminuye al aumentar la

temperatura. Esto coincide con investigaciones previas llevadas a cabo por Uemici *et al.* (157) en la deshidrogenación del ciclohexanol sobre catalizadores de níquel soportado.

Tabla V.1.4.3. Conversión y selectividad a cetona, obtenida en la deshidrogenación de alcoholes secundarios, con el catalizador NaZnP.

| Alcohol | X_T^* (%) | S^* | X_T^+ (%) | S^+ | R |
|---------------|-------------|-------|-------------|-------|----|
| Isopropanol | 45.8 | 0.96 | 30.3 | 0.99 | 68 |
| 2-Butanol | 61.8 | 0.99 | 45.1 | 1.00 | 83 |
| 2-Pentanol | 67.9 | 0.98 | 48.0 | 0.99 | - |
| 2-Hexanol | 72.6 | 0.99 | 53.5 | 0.99 | 90 |
| 3-Hexanol | 46.7 | 0.98 | 2.7 | 0.70 | - |
| Ciclopentanol | 62.5 | 0.99 | 50.4 | 1.00 | 90 |
| Ciclohexanol | 52.7 | 1.00 | 24.9 | 1.00 | - |
| 1-Feniletanol | 71.1 | 0.97 | 56.3 | 0.99 | 92 |

Para símbolos y condiciones de reacción, ver tabla V.1.4.2.

Tabla V.1.4.4. Resultados obtenidos a temperatura de reacción de 773 K con el catalizador NaZnP.

| Alcohol | X_T (%) | S |
|------------|-----------|------|
| 1-Hexanol | 95.8 | 0.83 |
| 1-Pentanol | 89.9 | 0.70 |

X_T : conversión total a 10 minutos; S: selectividad a los 10 minutos.

Para símbolos y condiciones de reacción ver tabla V.1.4.2.

V.1.5. BIBLIOGRAFIA

1. Mars, P., en "Proceeding of the Symposium on the Mechanism of Heterogeneous Catalysis, Amsterdam, 1959" (J. H. de Boer, Ed.), p. 48. Elsevier, Amsterdam, 1960.
2. Campelo, J. M., Tesis Doctoral, Madrid, Julio, 1977.
3. Bautista, P., Hunger, M. y Noller, H., *Angew. Chem. Int. Ed.* **80**, 150 (1968).
4. Pines, H., y Manassen, J., *Adv. Cat.* **16**, 49 (1966).
5. Webb, A. N., *Ind. Eng. Chem.* **49**, 261 (1957).
6. Pines, H., y Pillai, C. N., *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 2401 (1960).
7. Parera, J. M., y Figoli, N. S., *J. Catal.* **14**, 303 (1969).
8. Roca, F. F., Mourgues, L., y Trambouze, Y., *J. Catal.* **14**, 107 (1969).
9. Kuriacose, J. C., y Daniel, C., *J. Catal.* **14**, 77 (1969).
10. Mochida, I., Kato, A., y Seiyama, E., *J. Catal.* **22**, 23 (1971).
11. Szabo, Z. G., *J. Catal.* **6**, 458 (1966).
12. Emelyanov, N. P., *Chem. Abs.* **73**, 109331 s (1970).
13. Butler, J. D., Poles, T. C., y Wood, B. T., *J. Catal.* **16**, 239 (1970).
14. Levina, S. A., y Ermolenko, A. A., *Chem. Abs.* **73**, 91791 e (1970).
15. Nhyama, H., y Echigoya, E., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **44**, 1739 (1971).
16. Thomke, K., y Noller, H., *Proc. Int. Congr. Catal. 4th (Moscú)* **84**, 1183 (1968).
17. Wang, P.-J., y Chen, Y.-W., *Appl. Catal.* **55**, 181 (1989).
18. Grisebach, H., y Moffat, J. B., *J. Catal.* **80**, 350 (1983).
19. Szyranski, G. S., y Rychlicki, G., *React. Kinet. Catal. Lett.* **43**, 475 (1991).
20. Katona, T., Molnár, A., y Bartók, M., *Mat. Sci. Eng.* **A181/A182**, 1095 (1994).
21. Ancion, C., y Poncelet, G., *Appl. Catal. A* **108**, 31 (1994).
22. Williams, C., Makarova, M. A., Malysheva, L. V., Paukshtis, E. A., Tolsi, E. P., Thomas, J. M., y Zamaraev, K. I., *J. Catal.* **127**, 377 (1991).
23. Makarova, M. A., Williams, C., Zamaraev, K. I., y Thomas, J. M., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **90**, 2147 (1994).
24. Sabatier, P., "Die Katalyse in der Organischen Chemie", Akad. Verlagsgesellschaft, m.b.h., Leipzig, 1914.
25. Winterbottom, J. M., "Catalysis", Vol. 4, Royal Soc. Chem. Ed., p. 141, London, 1981.
26. Eucken, A., *Naturwissenschaften* **34**, 374 (1947). Ibid. **36**, 48 (1949).
27. Eucken, A., y Wicke, E., *Naturwissenschaften* **32**, 161 (1944).
28. Eucken, A., y Heuer, H., *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* **196**, 40 (1950).
29. Jambor, J., y Beránek, L., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **40**, 1374 (1975).
30. Vinek, H., Noller, N., Ebel, M., y Schwarz, K., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **73**, 734 (1977).

31. Kibby, C. L., y Hall, W. K., *J. Catal.* **29**, 144 (1973).
32. Thomke, K., *J. Catal.* **44**, 339 (1976).
33. Knözinger, H. en "The Chemistry of the Hydroxyl Group" (S. Patai, Ed.), Chapt. 12. Interscience, New York, 1971.
34. Pines, H., y Manassen, J. en "Advances in Catalysis" (W. G. Frankenburg, V. I. Komavewsky, y E. A. Rideal, Eds.), Vol. 16, p. 49. Academic Press, New York, 1966.
35. Thomke, K., y Noller, H., *Proc. Int. Congr. Catal. 5th* (J. W. Hightower, Ed.), p. 1183. North-Holland, Amsterdam, 1973.
36. Thomke, K., y Noller, H., *Z. Naturforsch* **27** b, 1462 (1972).
37. Moffat, J. B., *Actes Congr. Int. Composes Phosphores, Ist*, 611 (1978).
38. Taft, R. W., en "Steric Effects in Organic Chemistry" (M. S. Newman Ed.), Chap. 13. Wiley, New York, 1956. *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 4231 (1953).
39. Ingold, C. K., en "Structure and Mechanism in Organic Chemistry", Chap. 8. Cornell Univ. Press, Itaca, New York, 1953.
40. Bunnett, J. F., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1**, 225 (1962).
41. Kochloeft, K., y Knözinger, H., *Proc. Int. Congr. Catal. 5th* (J. W. Hightower, Ed.), p. 1171. North-Holland, Amsterdam, 1973.
42. Carrizosa, I., y Munuera, G., *J. Catal.* **49**, 174 (1977). *Ibid.* **49**, 189 (1977).
43. Knözinger, H., Bühl, H., y Kochloeft, K., *J. Catal.* **24**, 57 (1972).
44. Dautzenberg, D., y Knözinger, H., *J. Catal.* **33**, 142 (1974).
45. Noller, H., Andreu, P., y Hunger, M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **10**, 172 (1971).
46. Lundeen, A. J., y Van Hoozer, R., *J. Org. Chem.* **32**, 3386 (1967).
47. Kibby, C. L., Lande, S. S., y Hall, W. K., *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 214 (1972).
48. Zavada, J., y Sicher, J., *Collect Czech. Chem. Commun.* **30**, 438 (1965).
49. Duduy, C. H., Naylor, C. G., y Beckman, J. A., *J. Org. Chem.* **35**, 2746 (1970).
50. Bailey, D. S., y Saunders, W. H. Jr., *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 6904 (1970).
51. Knözinger, H., *Angew. Chem. Int. Ed.* **7**, 791 (1968).
52. Takeshita, T., Ohnishu, O., y Tanabe, K., *Catal. Rev.* **8**, 29, (1974).
53. Forni, L., *Catal. Rev.* **8**, 65 (1974).
54. Yamaguchi, T., y Tanabe, K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **47** (2), 424 (1974).
55. Nozaki, F., y Ohta, H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **47** (6), 1307 (1974).
56. Tada, A., Itoh, H., Kawasaki, Y., y Nara, I., *Chem. Lett.* 517 (1975).
57. Moffat, J. B., y Riggs, A. S., *J. Catal.* **42**, 388 (1976).
58. Jewur, S. S., y Moffat, J. B., *J. Catal.* **57**, 167 (1979).
59. Moffat, J. B., y Neeleman, J. F., *J. Catal.* **34**, 376 (1974).
60. Malinowski, S., y Tyblewski, J. M., *J. Colloid. Interface Sci.* **71** (3), 560 (1979).
61. Parera, J. M., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **15** (4), 234 (1976).

62. Peri, J. B., *J. Phys. Chem.* **69**, 211, 230, 231 (1965).
63. Szabo, Z. G., y Jover, B., *Proc. Int. Congr. Catal. 5th* (J. W. Hightower, Ed.), p. 833. North-Holland, Amsterdam, 1973.
64. Bakshi, K. R., y Gavalas, G. R., *J. Catal.* **38**, 312 (1975).
65. Szczepanska, S., *Bull. Akad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim.* **23**, 655 (1975).
66. Davidtz, J. C., *J. Catal.* **43**, 260 (1976).
67. De Canio, E. C., Nero, V. P., y Bruno, J. N., *J. Catal.* **135**, 444 (1992).
68. Viswanathan, V. N., y Yeddanapalli, L. M., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **407**, 98 (1974).
69. Itoh, M., Hattori, H., y Tanabe, K., *J. Catal.* **35**, 225 (1974).
70. Arata, K., y Sawamura, H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **48**, 3377 (1975).
71. Chakrabarty, D. K., Guha, D., Bhatnager, J. K., y Biswas, A. B., *J. Catal.* **45**, 305 (1976).
72. Chakrabaty, D. K., y Guha, D., *React. Kinet. Catal. Lett.* **6**, 307 (1977).
73. Chakrabarty, D. K., Guha, D. y Biswas, A. B., *J. Solid State Chem.* **22**, 263 (1977).
74. Uma, R., y Kuriacose, J. C., *J. Chem. Soc., Faraday Trans 1* **71**, 36 (1975).
75. Ai, M., *J. Catal.* **40**, 318 (1976).
76. Ai, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **49**, 1328 (1976).
77. Hudlicky, M., "Oxidation in Organic Chemistry", ACS. Monograph 186, Washington, DC, 1990.
78. Dobrovolszky, M., Tetenyi, P., y Paal, Z., *J. Catal.* **74**, 31 (1982).
79. Paal, Z., Peter, A., y Tetenyi, P., *Z. Phys. Chem. (Frankfurt)* **91**, 54 (1974).
80. Paal, Z., Peter, A., y Tetenyi, P., *React. Kinet. Catal. Lett.* **1**, 121 (1974).
81. Manninger, J., Paal, Z., y Tetenyi, P., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **97**, 439 (1978).
82. Manninger, J., Paal, Z., y Tetenyi, P., *Magy. Kem. Foly.* **82**, 267 (1976).
83. Richardson, J. T., y Lu, W-C., *J. Catal.* **42**, 275 (1976).
84. Manninger, J., Paal, Z., y Tetenyi, P., *J. Catal.* **48**, 442 (1977).
85. Tetenyi, P., en "Surface and Defect Properties of Solids" (M. W. Roberts and J. M. Thomas, Eds.), Vol. 5, p. 81, The Chemical Society, London, 1976.
86. Tetenyi, P., Paal, Z., y Dobrovolszky, M., *Z. Phys. Chem. (Frankfurt)* **102**, 267 (1976).
87. Taylor, W. F., Yates, D. J. E., y Sinfelt, J. H., *J. Phys. Chem.* **68**, 2962 (1964).
88. Beuther, H., y Larson, O., *Ind. Eng. Chem.* **4**, 177 (1965).
89. Hill, F., y Selwood, P., *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 2522 (1949).
90. Hirota, K., y Ueda, T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **35**, 228 (1962).
91. Hightower, J. W., y Kemball, C., *J. Catal.* **4**, 363 (1965).
92. Swift, H. E., y Bozik, J. E., *J. Catal.* **12**, 5 (1968).
93. Nondek, L., Mihajlova, D., Andreev, A., Palazov, A., Kraus, M., y Shopov, D., *J. Catal.* **40**, 46 (1975).
94. Nondek, L., y Kraus, M., *J. Catal.* **40**, 40 (1975).

95. Shopov, D., Palazov, A., Andreev, A., Prahov, L., y Mihajlova, D., *Izu. Bulgar. Akad. Nauk.* **6**, 787 (1973).
96. Hauffe, K., en "Advances in Catalysis" (W. G. Frankenburg, V. I. Komarewsky, E. K. Rideal, Eds.), Vol. 17, p. 213. Academic Press, New York, 1955.
97. Krylov, O. V., *Zh. Fiz. Chim.* **39**, 2911 (1965).
98. Wolkenstein, T., en "Advances in Catalysis" (D. D. Eley, P. W. Selwood, P. B. Weisz, Eds.), Vol. 12, p. 189. Academic Press, New York, 1960.
99. Ventakachalam, R., y Kuriacose, J. C., *J. Sci. Ind. Res.* **30**, 68 (1971).
100. Dowden, D. A., y Wells, D., *Actes Congr. Int. Catal. 2nd 1960*, 1499 (1961).
101. Burwell, R. L., Haller, G. L., Taylor, K. C., y Read, J. F., en "Advances in Catalysis" (D. D. Eley, H. Pines, P. W. Weisz, Eds.), Vol. 20, p. 2. Academic Press, New York, 1969.
102. Zecchina, A., Collugia, S., Guglielminotti, E., y Ghiotti, E., *J. Phys. Chem.* **75**, 2774 (1971).
103. Davydov, A. A., Shchekochikhin, U. M., Zaitzev, P. M., Shchekochikhin, I. M., y Keier, N. P., *Kinet. Catal.* **12**, 694 (1971).
104. Greenler, R. G., *J. Chem. Phys.* **37**, 2094 (1962).
105. Deo, A. V., y Dalla Lana, I. G., *J. Phys. Chem.* **73**, 716 (1969).
106. Nondek, L., y Sedlacek, J., *J. Catal.* **40**, 34 (1975).
107. Sedlacek, J., y Krauss, M., *React. Kinet. Katal. Lett.* **2**, 57 (1975).
108. Sheikh, M. Y., y Eadon, G., *Chem. Lett.*, 257 (1972).
109. Hans, G., Rotgerink, L., Penn, G., Fünfschilling, P. C., y Baiker, A., en "Heterogeneous Catalysis and Fine Chemical II", (M. Guisnet et al., Eds.). Elsevier, Amsterdam, 1991.
110. Kraus, M., "Advances in Catalysis and Related Subjects", Vol. 17, p. 75. Academic Press, London, 1967.
111. Cheng-E, S., y Hsin-Chan, W., *Acta Chim. Sinica* **31**, 11 (1965).
112. Van Mechelen, C., y Jungers, J. C., *Bull. Soc. Chim. Belg.* **59**, 597 (1950).
113. Bett, J. A. S., y Hall, W. K., *J. Catal.* **10**, 105 (1968).
114. Bett, J. A. S., Christner, L. G., y Hall, W. K., *J. Catal.* **13**, 332 (1969).
115. Deitz, U. R., Carpenter, F. G., y Arnold, R. G., *Carbon* **1**, 245 (1964).
116. Pines, H., y Haag, W. O., *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 2471 (1960).
117. Bremer, V. H., y Glietsch, J., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **395**, 82 (1973).
118. Nortier, P., Fourre, P., Mohammed Saad, A. B., Sauer, O., y Lavalley, J. C., *Appl. Catal.* **61**, 141 (1990).
119. Richter, M., y Öhlmann, G., *Appl. Catal.* **36**, 81 (1988).
120. Tanabe, K., Misono, M., Ono, Y., y Hattori, H., en "New Solid Acids and Bases, Their Catalytic Properties" (B. Delmon Y J. T. Yates, Eds.), *Stud. Surf. Sci. Catal.* **51**. Elsevier, Amsterdam, 1989.

121. Cunningham, J., Hodnett, B. K., Ilyas, M., Leahy, E. L., y Fierro, J. L. G., *Faraday Disc. USS. Chem. Soc.* **72**, 283 (1981).
122. Tomczak, D. C., Allen, J. L., y Poeppelmeier, K. R., *J. Catal.* **146**, 155 (1994).
123. Kibby, C. L., y Hall, W. K., *J. Catal.* **31**, 65 (1973).
124. Pepe, F., y Stone, F. S., *J. Catal.* **56**, 160 (1979).
125. Krylov, O. V., "Catalysis by Non-Metals". Academic Press, New York, 1970.
126. Berteau, P., Ceckiewicz, S., y Delmon, B., *Appl. Catal.* **31**, 361 (1987).
127. Berteau, P., y Delmon, B., *Catalysis Today* **5**, 121 (1989).
128. Berteau, P., Delmon, B., Dallons, J.-L., y Van Gysel, A., *Appl. Catal.* **70**, 307 (1991).
129. Damon, J. P., Bonnier, J. M., y B. Delmon, *J. Colloid Interface Sci.* **55**, 381 (1976).
130. Damon, J. P., Delmon, B., y Bonnier, J. M., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **73**, 372 (1977).
131. Damon, J. P., Bonnier, J. M., y B. Delmon, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 449 (1975).
132. Berteau, P., Kellens, M.-A., y Delmon, B., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **87**, 1425 (1991).
133. Ito, E., Yamashita, M., Hagiwara, S., y Saito, Y., *Chem. Lett.*, 351 (1991).
134. Yamashita, M., Dai, F.-Y., Suzuki, M., y Saito, Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **64**, 628 (1991).
135. Hino, M., y Arata, K., *Chem. Lett.*, 1737 (1990).
136. Jeon, G. S., y Chung, J. S., *Appl. Catal. A* **115**, 29 (1994).
137. Chen, W.-S., y Lee, M.-D., *Appl. Catal. A* **83**, 201 (1992).
138. Chang, H.-F., y Saleque, M. A., *Appl. Catal. A* **103**, 233 (1993).
139. Llyas, M., Shah, S., Nigar, R., y Khan, H., *J. Chem. Soc., Faraday Trans* **90**, 2413 (1994).
140. Gulková, D., y Kraus, M., *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **61**, 197 (1994).
141. Campelo, J. M., García, A., Herencia, J. F., Luna, D., Marinas, J. M., Romero, A. A., *J. Catal.* **151**, 307 (1995).
142. Morey, J., Sinisterra, J. V., y Marinas, J. M., *Afinidad* **42**, 595 (1985).
143. Morey, J., Sinisterra, J. V., y Marinas, J. M., *React. Kinet. Katal. Lett.* **27**, 11 (1985).
144. Aramendía, M. A., Borau, V., Jiménez, C., Marinas, J. M., Porras, A., y Urbano, F. J., *React. Kinet. Catal. Lett.* **53**, 397 (1994).
145. Koros, R. M., y Novak, E. J., *Chem. Eng. Sci.* **22**, 470 (1967).
146. Campelo, J. M., Marinas, J. M., y Pérez-Ossorio, R., *An. Quím.* **74**, 86 (1978).
147. Campelo, J. M., García, A., Gutiérrez, J. M., Luna, D., y Marinas, J. M., *Canad. J. Chem.* **61**, 2567 (1983).
148. Campelo, J. M., García, A., Luna, D., y Marinas, J. M., *J. Catal.* **102**, 447 (1986).
149. Lin, Y.-M., y Wang, I., *Appl. Catal.* **41**, 53 (1988).
150. Kearby, K., en "Proc. 2nd Int. Catal. Congr. (1960)", p. 2567. Technip, París, 1961.

151. Aramendía, M. A., Borau, V., Jiménez, C., Marinas, J. M., y Romero, F. J., *Chem. Lett.*, en prensa.
152. Corma, A., Fornés, V., Martín-Aranda, R. M., García, H., y Primo, J., *Appl. Catal.* **59**, 237 (1990).
153. Corma, A., y Martín-Aranda, R. M., *J. Catal.* **130**, 130 (1991).
154. Corma, A., Fornés, V., y Martín-Aranda, R. M., *J. Catal.* **134**, 58 (1992).
155. Corma, A., y Martín-Aranda, R. M., *Appl. Catal. A* **105**, 271 (1993).
156. L. N. Kurina y V. P. Morozov, *Zhur. Fiz. Khim.*, **51**, 2257 (1977).
157. Y. Uemici, T. Sakai, y K. Kanazuka, *Chem. Lett.*, **1989**, 777.

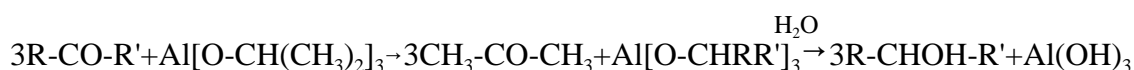
V.2. TRANSFERENCIA DE HIDROGENO

V.2.1. INTRODUCCION

La reducción de enlaces múltiples empleando hidrógeno gas y un catalizador metálico es una reacción bien conocida en Química Orgánica. Más recientemente se consideró la posibilidad de usar moléculas orgánicas como dadores de hidrógeno en presencia de un catalizador, en un proceso conocido como hidrogenación catalizada por transferencia. Se ha analizado un gran número de dadores, catalizadores, disolventes y otras variables (1).

Un ejemplo de este tipo de reacciones es la reducción de aldehidos y cetonas con un alcóxido metálico y un alcohol. Esta reacción, que ocurre en fase líquida, se denomina reducción de Meerwein-Ponndorf-Verley. Fue descubierta en 1925 y se ha aplicado con éxito en numerosos casos (2-4). Los alcóxidos de aluminio, especialmente el isopropóxido, es el mejor reactivo para esta reacción. Tiene la ventaja de ser un agente condensante mucho más débil que otros alcóxidos metálicos y de ser soluble tanto en alcoholes como en hidrocarburos. Da lugar a reacciones rápidas, se reducen las reacciones secundarias y se mejora el rendimiento. Sin embargo, este método exige la adición de, al menos, un exceso del 100-200 % de isopropóxido de aluminio y la neutralización de la sal de alcóxido con un ácido fuerte. La reacción inversa a la anterior, es decir, la oxidación de alcoholes mediante este proceso, se denomina oxidación de Oppenauer (5).

El mecanismo de la reducción de Meerwein-Ponndorf-Verley parece ser que implica la transferencia de un hidruro desde el alcóxido al carbono carbonílico de la cetona (6):



Otros catalizadores empleados para esta reacción han sido complejos de cobalto (7), iridio (8), rodio (9), rutenio (10), indio (11), molibdeno (12), zirconio (13) y estaño (14).

Cuando los alcoholes se quimisorben sobre óxidos, se forman a menudo especies alcóxido superficiales (15). Por tanto, puede suponerse que algunos de ellos podrían ser capaces de transferir hidrógeno a una molécula de cetona (o aldehído) adsorbida, de forma análoga a la reacción anterior. Así, la reacción se ha llevado a cabo sobre óxidos tales como alúmina (16), MgO (17), CaO (18), ZnO y CdO (19), MgO-SiO₂ y BaO (20), óxidos de zirconio, titanio, vanadio, molibdeno y torio (21), y diversos lantánidos (22), entre los que destaca el de disprosio (23). También se ha llevado a cabo sobre zeolitas (24) y fosfatos de aluminio, calcio y zirconio (21,25).

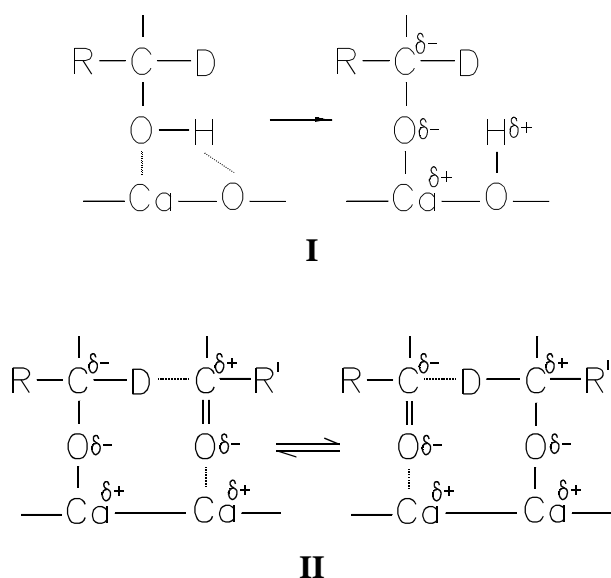
Gargagno *et al.* (26) realizan un magnífico estudio sobre la preparación selectiva de alcoholes insaturados vía reducción catalizada de Meerwein-Ponndorf, utilizando como catalizadores óxidos metálicos, tales como Al₂O₃, ZnO, La₂O₃, ZrO₂, SnO₂, Y₂O₃, PbO, CaO y MgO. Para ello emplean alcohol isopropílico como agente transferidor de hidrógeno, y 5-hexén-2-ona y

4-fenil-3-buten-2-ona (benzalacetona) como sustratos a reducir. Llegan a la conclusión de que los óxidos Al_2O_3 y La_2O_3 son especialmente útiles como catalizadores heterogéneos del proceso de Meerwein-Ponndorf, debido a las conversiones y selectividades a que dan lugar.

Kibby y Hall (25) han estudiado la transferencia de hidrógeno entre 2-butanol y 3-pentanona sobre hidroxiapatita. Encuentran que la deshidrogenación de alcoholes y la transferencia de hidrógeno a cetonas tienen grandes similitudes. Ambas son más rápidas sobre el catalizador estequiométrico que sobre el fluorado o el deficiente en calcio.

Sobre una hidroxiapatita estequiométrica, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, la reacción de transferencia de hidrógeno se produce por encima de 423 K. No se observa ningún otro producto hasta 523 K si el tiempo de contacto se mantiene por debajo de un segundo. A aproximadamente 523 K, comienza la deshidrogenación de alcoholes, y a 573 K, también se produce la deshidratación. Han medido las cinéticas en la transferencia de hidrógeno entre 433 y 553 K y obtienen un efecto isotópico cinético similar en la sustitución de deuterio en el carbono α , lo que indica que en ambas reacciones la etapa limitante es la transferencia de este hidrógeno α . La ausencia de mezcla isotópica del hidrógeno en la posición α es consistente con un mecanismo por transferencia de hidruro en ambos casos.

Estos autores proponen un mecanismo para la reacción de transferencia de hidrógeno sobre hidroxiapatita, representado por las siguientes ecuaciones:

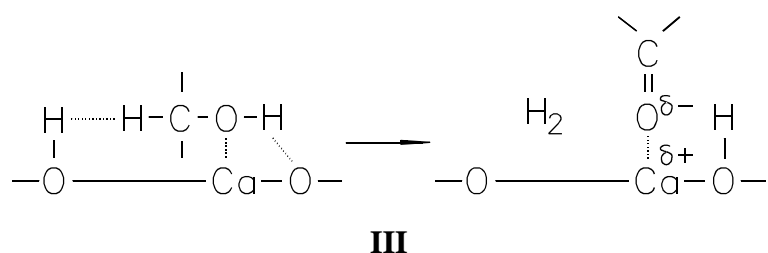


La adsorción del alcohol para formar el alcóxido (I) es probablemente heterolítica; si esto es así, debería quedar una carga neta negativa en el carbono α , como se indica. El alcóxido puede después transferir su hidrógeno α (como H^-) directamente a una molécula de cetona adsorbida (II), de forma similar a la reacción de Meerwein-Ponndorf-Verley. Otros autores (17,27) han propuesto un mecanismo similar para la transferencia de hidrógeno sobre óxido de magnesio.

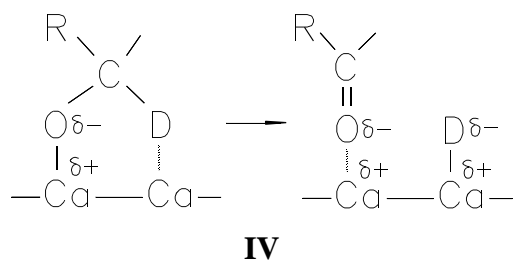
Al correlacionar las velocidades de deshidrogenación de alcoholes con grupos alquilo

sustituídos en el carbono α (28), han encontrado un ρ^* positivo para estas reacciones sobre hidroxiapatita empleando la ecuación de Taft (29). Esto implica que en la etapa determinante de la velocidad la densidad electrónica del carbono α aumenta en el estado de transición. Por tanto, una etapa tal como (I) es probable que sea la etapa lenta tanto en la deshidrogenación como en la transferencia de hidrógeno.

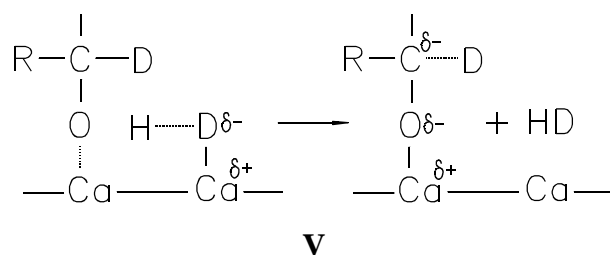
A temperaturas superiores, en que se favorece la deshidrogenación, las especies alcóxido de la ecuación (I) pueden transferir su hidrógeno α a un aceptor diferente a la molécula de cetona. Una posibilidad sería la transferencia directa al protón de un grupo hidroxilo adyacente, como se muestra en la ecuación (III).



Sin embargo, en este mecanismo el único papel que se asocia a los iones calcio es la coordinación con el oxígeno del alcohol para facilitar la pérdida de su hidrógeno. Esto es poco probable y no explica el gran cambio en la selectividad, favoreciendo la deshidrogenación, cuando se sustituyen pequeñas cantidades de Cu^{2+} ó Ni^{2+} por Ca^{2+} . Una cetona añadida inhibe más el proceso de deshidrogenación que el de transferencia y esto supone una evidencia de que un centro que adsorbe cetonas fuertemente es activo para abstraer el hidrógeno α durante la deshidrogenación. Este centro activo es, probablemente, un ión Ca^{2+} adyacente (o Cu^{2+} o Ni^{2+}), que actúa como un aceptor de hidruro, como se indica en la ecuación (IV).

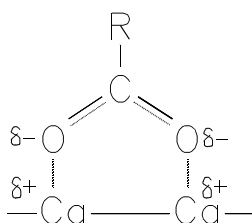


Una reacción posterior de la especie hidruro formada según la ecuación (IV) con un protón formará hidrógeno. Si se produce la reacción con una molécula de alcohol puede regenerarse el alcóxido, según la ecuación (V).



Un mecanismo similar a éste ha sido propuesto por Noto *et al.* (27) para la deshidrogenación de ácido fórmico sobre ZnO. Misono y Hall (30) han estudiado el intercambio H_2 - D_2 sobre hidroxiapatitas que contienen pequeñas cantidades de Cu^{2+} ó Cu^+ (bajo las condiciones de reacción el Cu^{2+} era inestable respecto al Cu^+). Los datos eran consistentes con que el H_2 (y D_2) se adsorben heterolíticamente para formar CuH a partir de Cu^+ , reaccionando el correspondiente protón con PO_4^{3-} para formar HPO_4^{2-} . Así, la deshidrogenación procedería según la reacción (IV).

Kibby y Hall han encontrado que los centros activos para la deshidrogenación y transferencia de hidrógeno se envenenan con ácidos carboxílicos, por lo que suponen que el mecanismo requiere iones calcio adyacentes expuestos en la superficie de la hidroxiapatita. Así, el anión carboxilato puede enlazar a ambos iones calcio, como se muestra en la ecuación (VI). Tales centros deben ser comunes en la superficie de hidroxiapatita estequiométrica, en la que existen triángulos de iones calcio (31). Estos centros pueden ser bloqueados por iones fluoruro o por iones fosfato (en hidroxiapatita deficiente en calcio).



VI

Más recientemente Kijeński *et al.* (32) han utilizado MgO en reacciones de transferencia de hidrógeno entre alcoholes y cetonas, como método alternativo para las reacciones de hidrogenación-deshidrogenación, en un reactor de flujo de lecho fijo, entre 623-673 K. Para la reducción de grupos carbonilo han empleado metanol y etanol como dadores y diversos aldehidos como aceptores. En aldehidos como propionaldehido y benzaldehido el alcohol ha sido el único producto obtenido mientras que en el caso de fenilacetaldehido, acroleína, cinamaldehido se obtienen diversos productos. En estos casos la selectividad a cada producto depende de la temperatura de reacción, de la proporción dador:aceptor y de la temperatura de calcinación del sólido (que hace que exhiba preferentemente centros básicos o carácter donador unielectrónico). La facilidad en la deshidrogenación de etanol, empleado como dador, en el intercambio con

aldehidos llevó a estos autores a aplicar este proceso en la deshidrogenación de alcoholes alifáticos de cadena larga, como aquellos de 9, 10 ó 12 carbonos. Los aldehidos producidos: pelargónico (C_9), cáprico (C_{10}) y láurico (C_{12}) son de gran interés en perfumería. En todas las reacciones han usado propionaldehido en exceso como aceptor de hidrógeno. Han obtenido resultados prometedores, lo que permite considerar a la transferencia de hidrógeno como una alternativa para la deshidrogenación de este tipo de alcoholes. La proporción dador:aceptor tiene una influencia particular en cada reacción, especialmente en lo que concierne a la producción de compuestos de condensación pesados indeseables. También han estudiado la reducción por transferencia de nitrilos, epóxidos, estireno y nitrocompuestos aromáticos utilizando alcoholes como dadores. El propio Kijenski *et al.* (33-36) vienen realizando un sistemático estudio, en los últimos años, sobre utilización de MgO como catalizador heterogéneo en procesos tipo Meerwein-Ponndorf. Los autores han puesto de manifiesto la aplicabilidad del proceso utilizando una gran cantidad de alcoholes, tanto de cadena lineal como ramificada, que se transforman, selectivamente, a los correspondientes compuestos carbonílicos.

Matsushita *et al.* (37-39) han estudiado la reducción de aldehidos y cetonas a alcoholes con 2-propanol empleando óxido de zirconio como catalizador. Estas reacciones son llevadas a cabo a reflujo de la mezcla de reacción. La reducción con óxido de zirconio tiene las siguientes ventajas con respecto a la reducción de Meerwein-Ponndorf-Verley clásica: a) la reducción no requiere tratamientos ácidos fuertes; b) los productos se aislan fácilmente por simple filtración del catalizador, y evaporando el disolvente a continuación, puesto que el sólido es insoluble en la mayoría de los disolventes; c) este óxido de zirconio es estable al aire a temperatura ambiente durante años, y puede emplearse repetidamente; y d) dicho óxido no se afecta por el aire o agua y, por tanto la reducción no requiere condiciones en la que haya ausencia de agua.

Así, en la reducción de aldehidos se han obtenido los correspondientes alcoholes, no habiéndose observado, prácticamente, la presencia de productos secundarios. Generalmente, la reducción de aldehidos procede eficientemente, y el impedimento estérico alrededor del grupo carbonilo no interfiere con la reducción. También se produce eficazmente en el caso de aldehidos conjugados, obteniéndose los alcoholes alílicos selectivamente. Con todos ellos se obtienen rendimientos casi cuantitativos en 6 horas. Sin embargo, en el caso de las cetonas han observado que un grupo metilo sustituido en α parece interferir con el acceso del grupo carbonilo al centro activo del catalizador. El impedimento estérico hace disminuir, por tanto, la velocidad de reacción. La presencia de un doble enlace conjugado al grupo carbonilo disminuye la velocidad de algunas reacciones. La sustitución por un cloruro en la posición α aumenta la velocidad de reducción, pero en la posición γ no afecta, lo que sugiere que los factores electrónicos tienen influencia en la reacción.

Por otro lado, estos autores han llevado a cabo la reacción con otros alcoholes como dadores. No obstante, al realizar la reducción del hexanal con varios alcoholes han encontrado que cuando se emplean alcoholes primarios, la acetalización se produce más rápidamente que la

reducción. De este modo, el hexanal dietil acetal y el hexanal dimetil acetal se obtuvieron con un rendimiento de 91 y 100 %, respectivamente. los alcoholes terciarios y el metanol no actúan como dadores. Por tanto, tan sólo los alcoholes secundarios pueden emplearse.

En la reducción de varios aldehidos y cetonas utilizaron 2-propan-2-d-ol en lugar de 2-propanol. Los efectos isotópicos primarios k_H/k_D de las reacciones son superiores a 2, lo cual indica que el enlace C-H en la posición 2 del 2-propanol se rompe en el estado de transición. De los datos cinéticos encontrados y la observación del efecto isotópico primario sugieren que la etapa determinante de la velocidad es la transferencia del hidruro desde el 2-propanol al compuesto carbonílico. Finalmente, proponen un mecanismo similar al de Kibby y Hall sobre hidroxapatita.

Con posterioridad, Matsushita y su Grupo de Trabajo han propuesto la reducción catalítica de aldehidos y cetonas, con 2-propanol, empleando como catalizador un óxido de circonio soportado sobre sílice (40). En todos los casos se llega, con altos rendimientos, a los alcoholes correspondientes a los compuestos carbonílicos. No se observan los procesos secundarios de acetalización, en el caso de los aldehidos. Por otra parte, la condensación aldólica (en los casos en que pudiera producirse) aparece inhibida.

Finalmente, hemos de destacar la utilización de alcoholes, especialmente 2-propanol, como agentes transferidores de hidrógeno en procesos fotocatalizados en fase heterogénea (41,42). Estos procesos en los que se suelen emplear como catalizadores metales soportados del grupo VIII, sobre TiO_2 , han abierto nuevas perspectivas en los procesos de hidrogenación por transferencia.

V.2.2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

V.2.2.1. DESCRIPCION DEL REACTOR

Se ha empleado el mismo reactor que para la deshidratación/deshidrogenación del 2-hexanol (sección V.1.3.1).

V.2.2.2. ANALISIS DE LOS PRODUCTOS

Se ha llevado a cabo mediante Cromatografía de Gases en un cromatógrafo Hewlett-Packard 5790 con una columna de Carbowax sobre Chromosorb P-10 % CW 20 M, WAW 80/100, 1/8", 2 m, con temperatura programada entre 323 y 453 K a 30 K min⁻¹.

Todos los productos han sido identificados por comparación con patrones y su estructura confirmada por Espectrometría de Masas.

Mediante el uso de patrones de concentración conocida se han calculado los factores de respuesta para cada producto, considerándose como la unidad en todos los casos.

V.2.2.3. CONDICIONES EXPERIMENTALES

Todas estas reacciones se han realizado con un flujo de N₂ de 40 mL min⁻¹ y un peso de catalizador de 0.175 g. La alimentación ha consistido en una mezcla equimolecular de 2-hexanol y ciclohexanona, cuyo flujo ha sido de 3.88 mL h⁻¹.

La temperatura se ha modificado en cada caso entre 623 y 773 K. Todos los catalizadores se han calcinado a 773 K, independientemente de la temperatura de reacción.

V.2.3 RESULTADOS

En las figuras V.2.1, V.2.2 y V.2.3 se dan los resultados de conversión total y selectividad del alcohol dador (2-hexanol) a cetona (2-hexanona) y alquenos (hexenos), y de la cetona aceptora (ciclohexanona) a alcohol (ciclohexanol) y de éste a alqueno (ciclohexeno), para el catalizador MgP_c a varias temperaturas de reacción. Del análisis de los resultados se desprenden varias conclusiones. En primer lugar, como era de esperar, aumenta la conversión, en la transferencia, a medida que lo hace la temperatura. Por otro lado, la selectividad en cada una de las reacciones se modifica con ésta, de tal forma que a mayor temperatura se produce un incremento en la proporción de alquenos, tanto procedentes del aceptor como del dador. Además, a medida que se incrementa la temperatura, se produce una disminución en la eficacia de la transferencia de hidrógeno, es decir, no todo el hidrógeno que se produce en la reacción de deshidrogenación del dador se utiliza en la hidrogenación del alcohol aceptor. Esto se refleja en la reacción a 773 K.

Es de destacar el hecho de que este catalizador no produce deshidrogenación de 2-hexanol, cuando la alimentación contiene sólo este alcohol (véase sección V.1.3.2). Sin embargo, al introducir en la alimentación un alcohol aceptor sí se produce esta reacción. Parece obvio, por ello, que el proceso de deshidrogenación de una sustancia puede promoverse por la presencia de otra que es hidrogenada.

En esta reacción se produce una importante desactivación del catalizador, sobre todo, a las temperaturas más bajas de reacción.

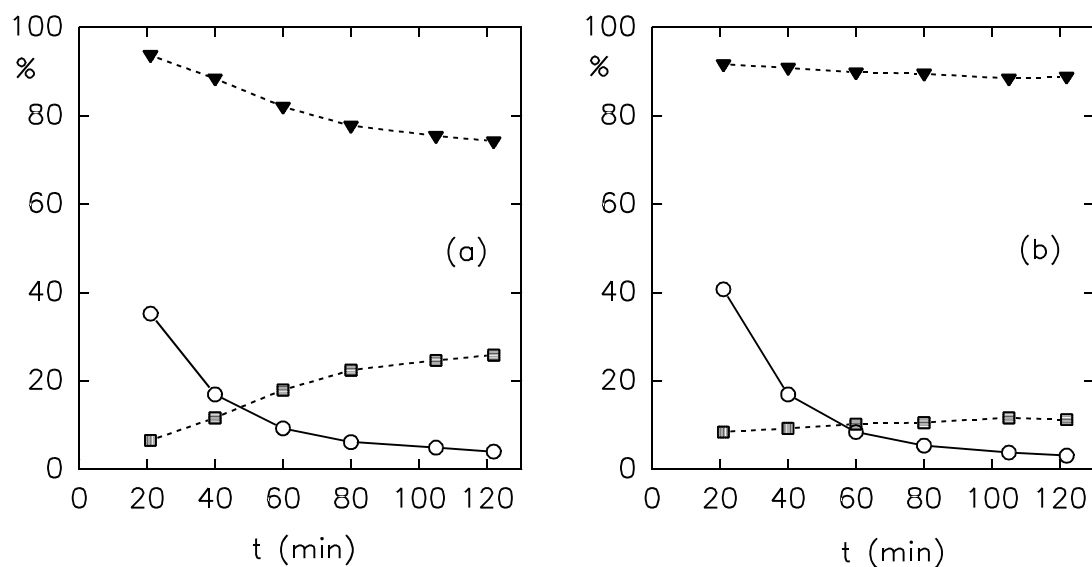


Figura V.2.1

En (a) conversión total (") del dador (2-hexanol) y selectividades a 2-hexanona (▼) y hexenos (#). En (b) conversión total (") del aceptor (ciclohexanona) y selectividades a ciclohexanol (▼) y ciclohexeno (#). Catalizador MgP_C. T_{reacción}=623 K.

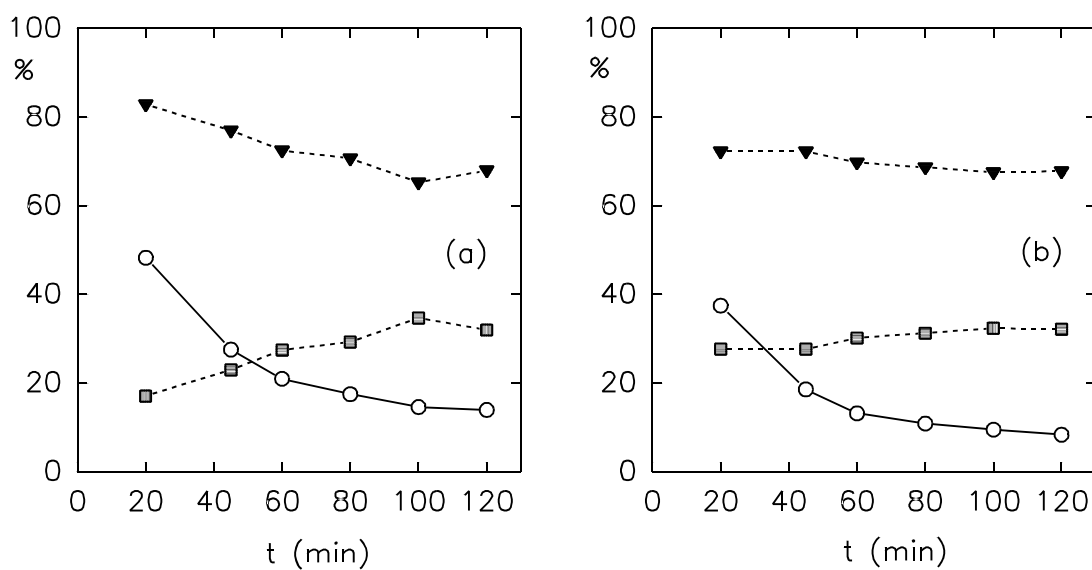


Figura V.2.2

En (a) conversión total (") del dador (2-hexanol) y selectividades a 2-hexanona (▼) y hexenos (#). En (b) conversión total (") del aceptor (ciclohexanona) y selectividades a ciclohexanol (▼) y ciclohexeno (#). Catalizador MgP_C. T_{reacción}=673 K.

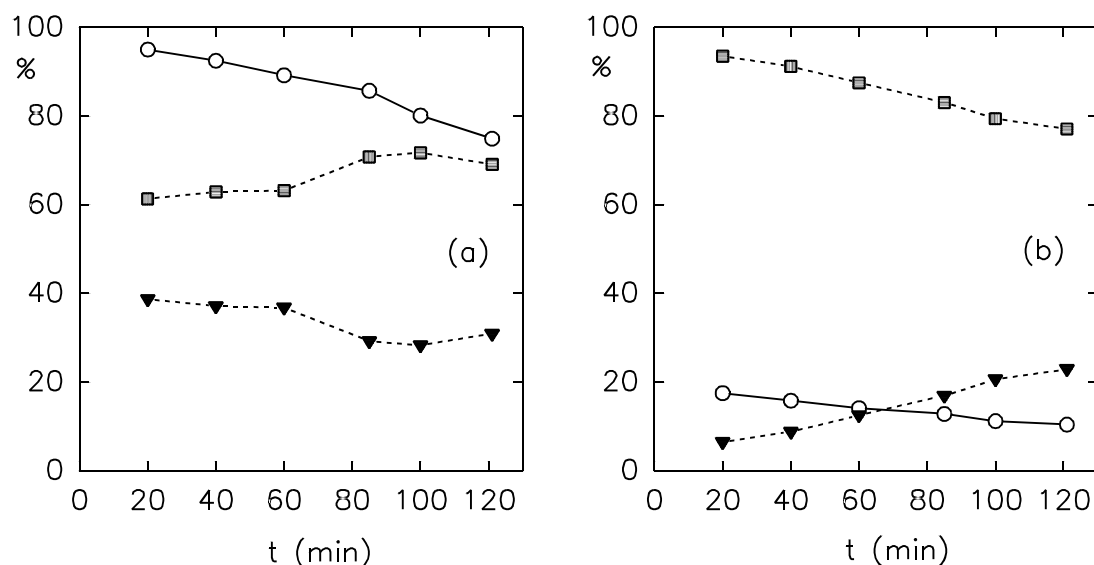


Figura V.2.3

En (a) conversión total (") del dador (2-hexanol) y selectividades a 2-hexanona (▼) y hexenos (#). En (b) conversión total (") del aceptor (ciclohexanona) y selectividades a ciclohexanol (▼) y ciclohexeno (#). Catalizador MgP_C . $T_{\text{reacción}}=773\text{ K}$.

En la figura V.2.4 se muestran los resultados para el caso del catalizador $\text{NaMgP}(\text{Cl}, \text{H}, \Delta \text{C})$. Los resultados obtenidos son análogos a los encontrados para el caso del sólido MgP_C a la misma temperatura, aunque este sólido no presenta actividad deshidratante. Al igual que en aquél, se produce una rápida desactivación, por lo que se procedió a realizar el siguiente experimento. Una vez finalizada esta reacción, se calentó el catalizador a 773 K, durante 1 h, en corriente de N_2 , en el mismo reactor, sin pasar alimentación. Tras este período, volvió a fijarse la temperatura en 673 K, y una vez estabilizada, se comenzó, de nuevo, la reacción en las mismas condiciones. En la figura V.2.5 se muestran los resultados obtenidos. Como puede observarse, la evolución de la reacción es parecida a la primera, es decir, se ha recuperado la actividad del catalizador. Posteriormente, cuando otra vez el catalizador ha perdido la actividad, se somete a un tratamiento con vapor de agua durante 15 minutos a 673 K. Los resultados obtenidos cuando se continúa con la reacción se muestran en la misma figura. Puede concluirse que este tratamiento con agua no tiene efecto sobre la regeneración del sólido. Es probable, por tanto, que la desactivación se deba a fenómenos de adsorción por parte de algún reactivo o producto de la reacción. Así, al someter al sólido a una temperatura superior durante un cierto tiempo, se provocaría la desorción de los mismos. Esto se ve confirmado por los resultados encontrados cuando se realiza la reacción a 773 K. En la figura V.2.6 se dan las curvas correspondientes. A esta temperatura, la desactivación del catalizador no es tan drástica, obteniéndose una buena actividad en la transferencia de hidrógeno, superior a la del sólido MgP_C .

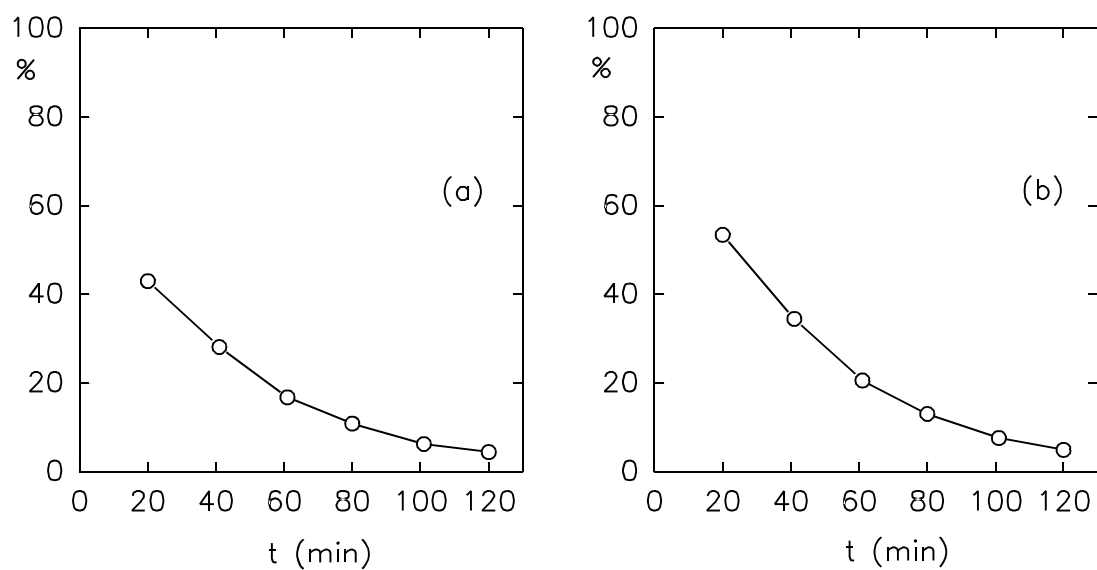


Figura V.2.4
Conversión total (%) para dador (a), 2-hexanol, y aceptor (b), ciclohexanona,
vs. tiempo con el catalizador NaMgP(Cl,Na,ΔC) a 673 K.

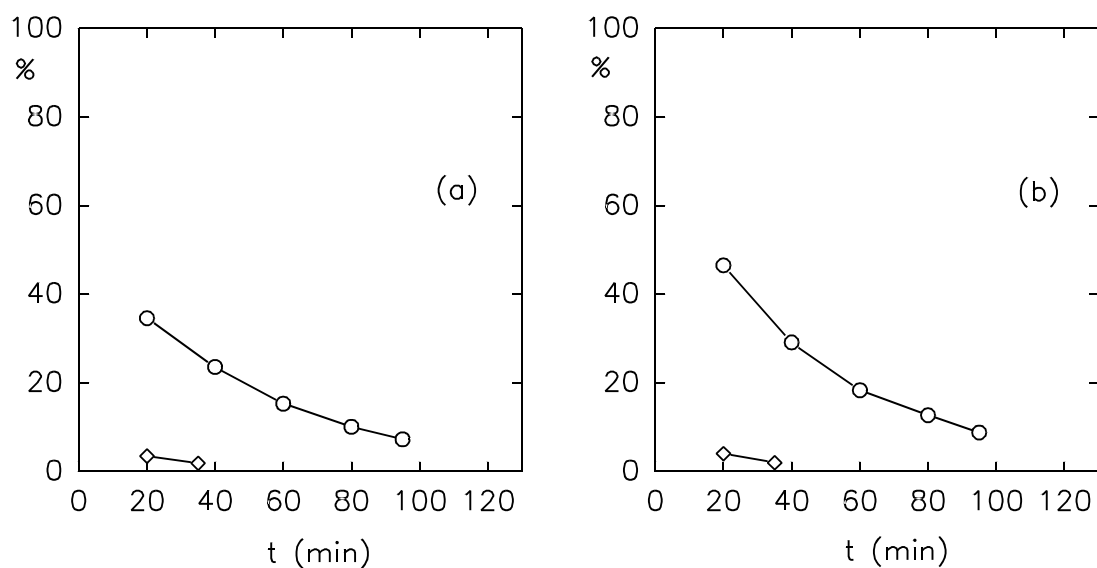


Figura V.2.5
Continuación de la reacción de la figura V.2.4 que, cuando finalizó, se sometió el catalizador a una temperatura de 773 K durante 1 h sin paso de alimentación. Posteriormente, se estableció una $T_{\text{reac}}=673$ K. Finalmente, se le pasó una corriente de vapor de agua durante 15 minutos mostrando, de nuevo, la conversión total (◇).

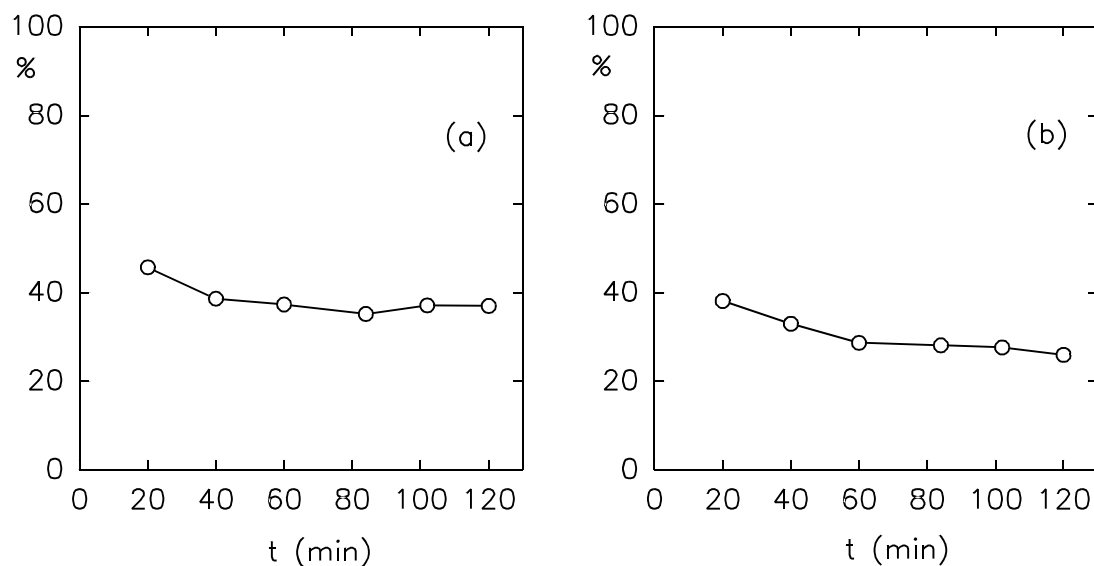


Figura V.2.6

Conversión total (%) para dador (a), 2-hexanol, y aceptor (b), ciclohexanona, vs. tiempo con el catalizador NaMgP(Cl,Na,ΔC) a 773 K.

La reacción de transferencia también se ha llevado a cabo a 673 K sobre tres catalizadores muy activos en la deshidratación de alcoholes, como son: MgP(OH,H), MgP(Cl,H,C,l) y MgPP_C. Ninguno de ellos, prácticamente, ha mostrado actividad en la transferencia de hidrógeno, produciendo tan sólo la deshidratación del 2-hexanol.

También se ha realizado esta reacción sobre otro ortofosfato de magnesio capaz de producir deshidrogenación de alcoholes. Los resultados encontrados para el catalizador MgP(Cl,H), entre 623 y 773 K, se dan en las figuras V.2.7 a V.2.10. Los resultados expuestos revelan una buena actividad de este sólido en la transferencia. La actividad aumenta con la temperatura de reacción, y también lo hace la actividad deshidratante, aunque, en todos los casos, es pequeña. Por otro lado, a 723 K, se obtienen mejores resultados en la transferencia que a 773 K, aún cuando la actividad a esta temperatura es mayor.

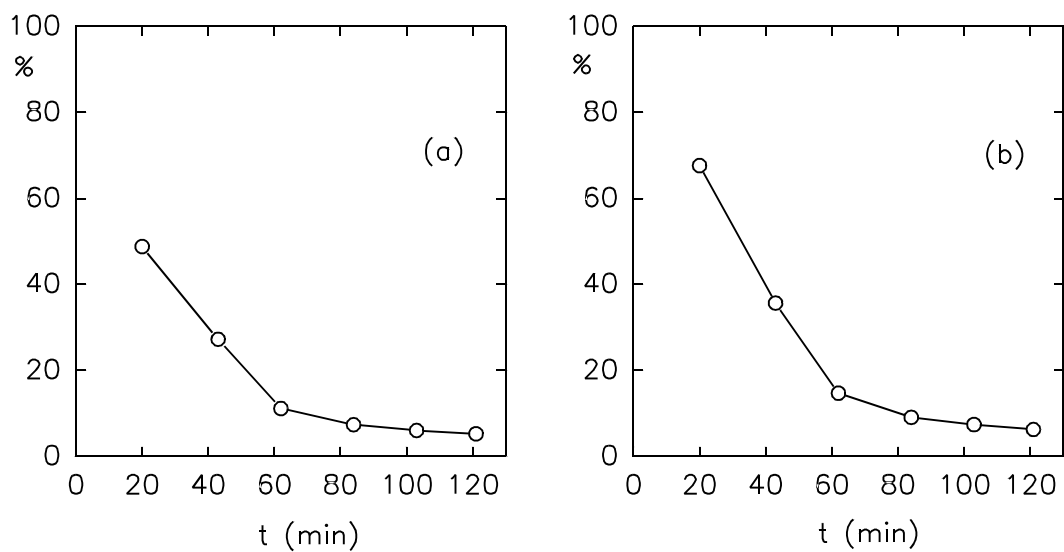


Figura V.2.7

Conversión total (%) para dador (a), 2-hexanol, y aceptor (b), ciclohexanona, vs. tiempo con el catalizador $\text{MgP}(\text{Cl},\text{H})$ a 623 K.

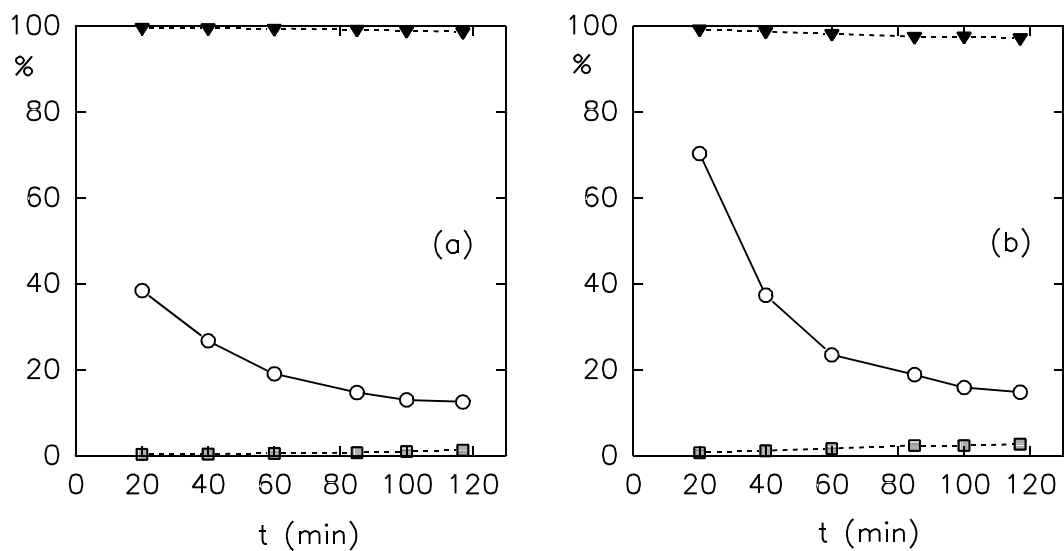


Figura V.2.8

En (a) conversión total (%) del dador (2-hexanol) y selectividades a 2-hexanona (▼) y hexenos (#). En (b) conversión total (%) del aceptor (ciclohexanona) y selectividades a ciclohexanol (▼) y ciclohexeno (#). Catalizador $\text{MgP}(\text{Cl},\text{H})$. $T_{\text{reacción}}=673\text{ K}$.

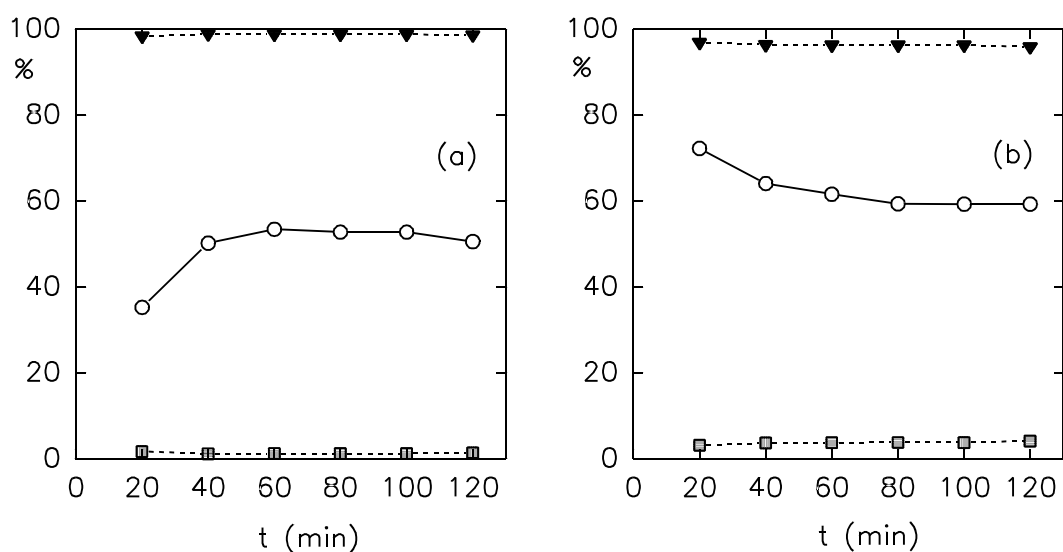


Figura V.2.9

En (a) conversión total (○) del dador (2-hexanol) y selectividades a 2-hexanona (▼) y hexenos (#). En (b) conversión total (○) del aceptor (ciclohexanona) y selectividades a ciclohexanol (▼) y ciclohexeno (#). Catalizador $\text{MgP}(\text{Cl}, \text{H})$. $T_{\text{reacción}} = 723 \text{ K}$.

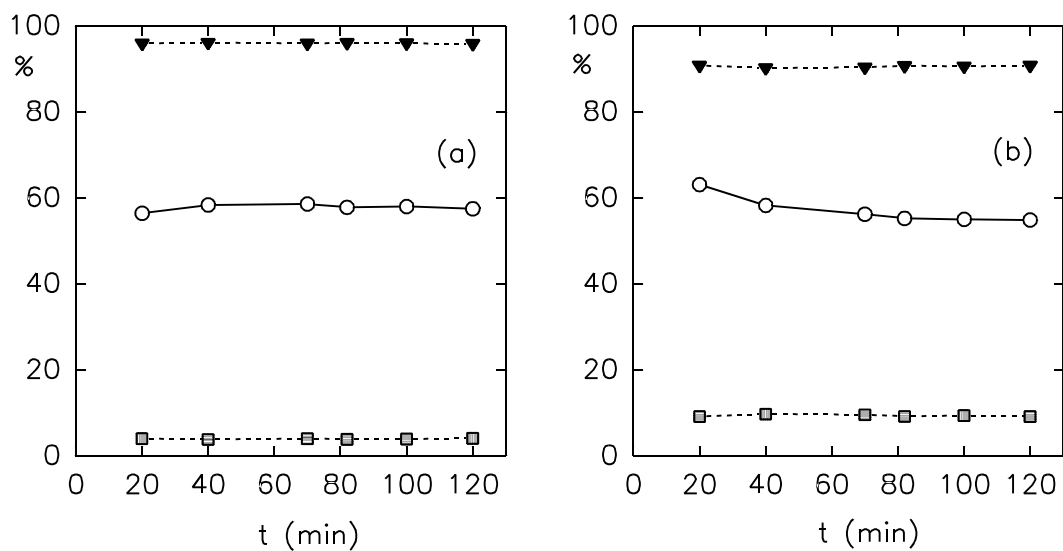


Figura V.2.10

En (a) conversión total (○) del dador (2-hexanol) y selectividades a 2-hexanona (▼) y hexenos (#). En (b) conversión total (○) del aceptor (ciclohexanona) y selectividades a ciclohexanol (▼) y ciclohexeno (#). Catalizador $\text{MgP}(\text{Cl}, \text{H})$. $T_{\text{reacción}} = 773 \text{ K}$.

Es interesante el caso del catalizador $\text{MgP}(\text{Cl}, \text{H}, \text{I})$ que presenta actividad deshidratante y deshidrogenante en la conversión de alcoholes. Se ha llevado a cabo la reacción a 673 K sobre este sólido y los resultados se dan en la figura V.2.11. Cabe resaltar varios hechos observados en el proceso. En primer lugar, se obtiene una conversión muy elevada, superior a la conseguida con sólidos vistos anteriormente. En segundo lugar, la pérdida de actividad es pequeña. Por último, la deshidratación del 2-hexanol es muy pequeña en comparación con la deshidrogenación, aunque el ciclohexanol se deshidrata en mayor extensión. El catalizador que presenta una gran cantidad de grupos hidroxilo superficiales con carácter ácido promueve la deshidratación del ciclohexanol, pero apenas forma olefinas a partir del 2-hexanol.

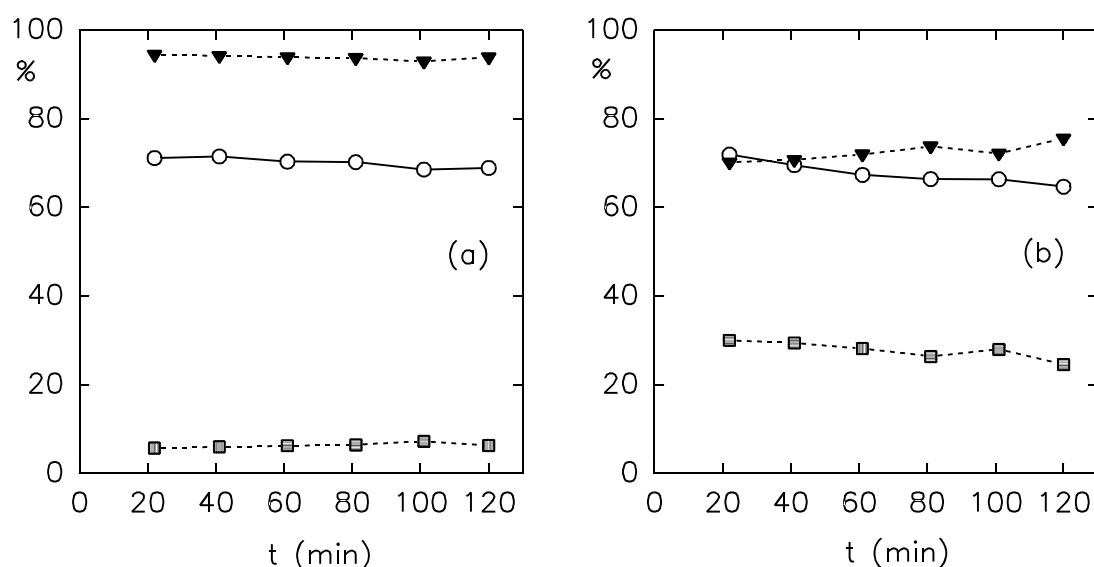


Figura V.2.11

En (a) conversión total (") del dador (2-hexanol) y selectividades a 2-hexanona (▼) y hexenos (#). En (b) conversión total (") del aceptor (ciclohexanol) y selectividades a ciclohexanona (▼) y ciclohexeno (#). Catalizador $\text{MgP}(\text{Cl}, \text{H}, \text{I})$. $T_{\text{reacción}} = 673 \text{ K}$.

Por último, se ha comparado la actividad y selectividad en esta reacción con un óxido de magnesio comercial, denominado MgO_c . Los resultados se dan en la figura V.2.12. En la conversión del 2-hexanol este sólido presenta una pequeña actividad deshidratante; en estas condiciones, en presencia de un aceptor de hidrógeno, no produce alquenos. Sin embargo, presenta una actividad hidrogenante muy elevada, ligeramente superior a la del sólido $\text{MgP}(\text{Cl}, \text{H}, \text{I})$.

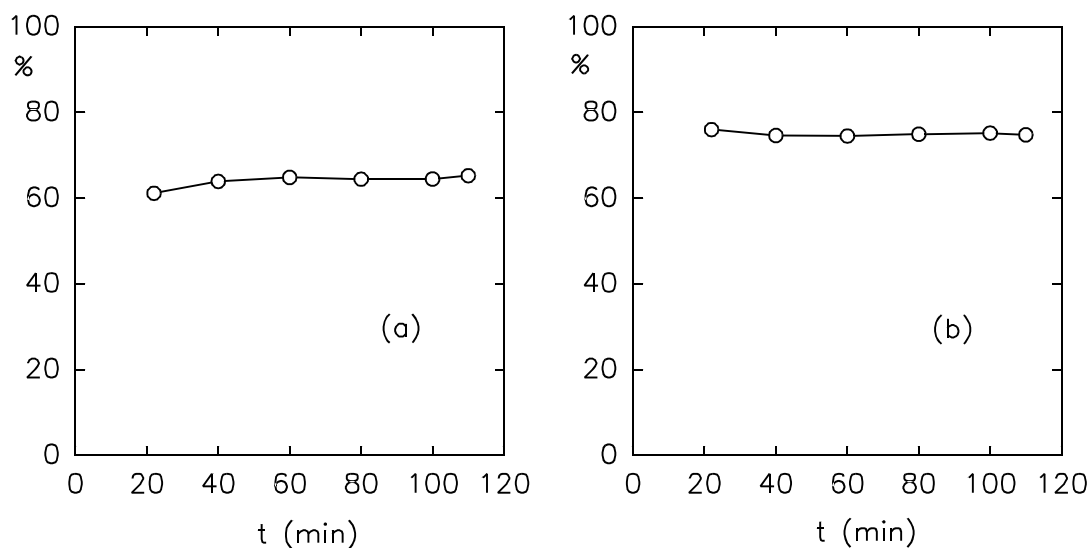
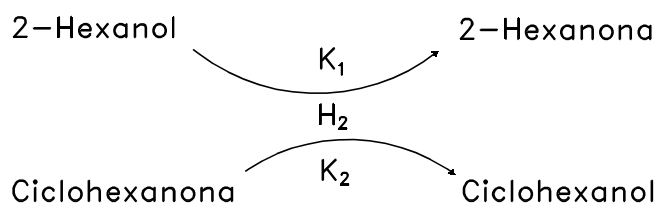


Figura V.2.12

Conversión total (%) para el dador (a), 2-hexanol, y el aceptor (b), ciclohexanona, vs. tiempo, con el catalizador MgO_c a 673 K.

En resumen, los ortofosfatos de magnesio son sólidos que pueden producir transferencia de hidrógeno, dependiendo en gran medida, de su estructura y, por ello, del método de síntesis seguido. Esta actividad está directamente relacionada con la reacción de conversión de alcoholes. Así, producen transferencia de hidrógeno los sólidos capaces de deshidrogenar alcoholes, aunque también puede ocurrir sobre sólidos en principio deshidratantes, como MgP_c . La actividad deshidratante está desfavorecida respecto a la deshidrogenante que da lugar a la transferencia de hidrógeno. Por otro lado, en general, a medida que aumenta la temperatura aumenta la actividad aunque, en algunos casos, disminuye la eficacia de la transferencia, probablemente porque se produce deshidrogenación del alcohol de manera independiente.

El proceso de transferencia estudiado parece ser un proceso concertado cuando ocurre a bajas temperaturas:



como lo prueba el hecho de que algunos sólidos son incapaces de deshidrogenar el 2-hexanol aisladamente, pero sí lo transforman en 2-hexanona cuando hay un aceptor de hidrógeno, como ciclohexanona, en el medio de reacción. En estas condiciones los efectos de envenenamiento del catalizador son notables por la gran retención de especies en su superficie, probablemente el ciclohexanol producido.

Cuando la temperatura del proceso aumenta, K_1 y K_2 se afectan diferentemente y el proceso va perdiendo concertación, de modo que a mayor temperatura el proceso de deshidrogenación del dador ocurre de forma más independiente y la transferencia pierde eficacia. A mayores temperaturas también disminuyen los procesos de desactivación, por una mejor desorción de las especies adsorbidas en la superficie.

V.2.4. BIBLIOGRAFIA

1. Brieger, G., y Nestrick, T. J., *Chem. Rev.* **74**, 567 (1974).
2. Wilds, A. I., *Org. React.* **2**, 178 (1944).
3. March, J., "Advanced Organic Chemistry", 5ª Ed., p. 913 y 917. J. Wiley, New York, 1992.
4. De Graan, C. F., Peters, J. A., Van Bekkun, H., y Huskens, J., *Synthesis*, 1007 (1994).
5. Djerassi, C., *Org. React.* **6**, 207 (1951).
6. Shiner, V. J., y Whittaker, D., *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 394 (1969).
7. Onishi, M., Matsuda, M., y Hiraki, K., *Chem. Lett.*, 1157 (1984).
8. Martinelli, F., Mestroni, G., Camus, A., y Zassinovich, G., *J. Organomet. Chem.* **220**, 383 (1981).
9. Beaupere, D., Nadjó, L., Uzan, R., y Bauer, P., *J. Mol. Catal.* **20**, 185 (1983).
10. Blum, J., Shtelzer, S., Albin, D., y Sasson, Y., *J. Mol. Catal.* **16**, 167 (1982).
11. Miyamoto, A., y Ocino, Y., *J. Catal.* **43**, 143 (1976).
12. Tatsumi, T., Shibagaki, M., y Tominaga, H., *J. Mol. Catal.* **13**, 331 (1981).
13. Ishii, Y., Nakano, T., Inada, A., Kishigami, Y., Sakurai, K., y Ogawa, M., *J. Org. Chem.* **51**, 240 (1986).
14. Casiraghi, G., Casnati, G., Sartori, G., y Zanafredi, G. T., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 407 (1980).
15. Bett, J. A. S., Christner, L. G., y Hall, W. K., *J. Catal.* **13**, 322 (1969).
16. Patterson, W. R., y Burwell, R. L. Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 833 (1971).
17. Okamoto, Y., Imanaka, T., y Teranishi, S., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **45**, 3207 (1972).
18. Schächter, Y., y Pines, H., *J. Catal.* **11**, 147 (1968).
19. Malinowski, S., *Oesterr. Chem. Zt.* **68**, 1 (1967).
20. Nijjama, H., y Echigoya, E., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **45**, 938 (1972).
21. Freidlin, L. K., Sharf, V. Z., German, E. N., Vorob'eva, N. K., y Shcherbakova, S. I., *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, 2130 (1970).
22. Minachev, K. M., Atal'yan, O. K., y Markov, M. A., *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, 2737 (1978).
23. Sugunan, S., y Sherly, K. B., *React. Kinet. Catal. Lett.* **51**, 533 (1993).
24. Gryaznova, Z. V., Tsitsishvi, G. V., y Ramishvili, T. M., *Neftekhimiya* **16**, 65 (1976).
25. Kibby, C. L., y Hall, W. K., *J. Catal.* **31**, 65 (1973).
26. Gargagno, M., D'Orazio, V., Ravasio, N., y Rossi, M., *J. Mol. Catal.* **58**, L5-L8 (1990).
27. Noto, Y., Fukuda, K., Onishi, T., y Tamaru, K., *Trans. Faraday Soc.* **63**, 3081 (1967).
28. Kibby, C. L., y Hall, W. K., *J. Catal.* **29**, 144 (1973).
29. Taft, R. W. Jr., en "Steric Effects in Organic Chemistry" (M. S. Newman, Ed.), Chap. 13. Wiley, New York, 1956.

30. Misono, M., y Hall, W. K., *J. Phys. Chem.* **77**, 791 (1973).
31. Kibby, C. L., y Hall, W. K., en "Biosurfaces" (M. L. Hair, Ed.), Vol. 2, Chap. 15. Dekker, New York, 1972.
32. Kijeński, J., Gliński, M., y Reinhercs, J., en "Heterogeneous Catalysis and Fine Chemical" (M. Guisnet et al., Eds.). Elsevier, Amsterdam, 1988.
33. Kijeński, J., Gliński, M., y Czarnecki, J., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **11**, 1695 (1991).
34. Kijeński, J., Ruszczyński, J., Knedler, I., y Gliński, M., *React. Kinet. Catal. Lett.* **49**, 287 (1993).
35. Kijeński, J., Gliński, M., Czarnecki, J., Derlacka, R., y Jarzyna, V., "Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals III", *Stud. Surf. Sci. Catal.* **78**, 631 (M. Guisnet et al., Eds.). Elsevier, Amsterdam, 1993.
36. Gliński, M., Kijeński, J., y Ruszczyński, J., *React. Kinet. Catal. Lett.* **54**, 1 (1995).
37. Matsushita, H., Ishiguro, S., Ichinose, H., Izumi, A., y Mizusaki, S., *Chem. Lett.*, 731 (1985).
38. Shibagaki, M., Takahashi, K., y Matsushita, H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **61**, 3283 (1988).
39. Shibagaki, M., Takanishi, K., Kuno, H., y Matsushita, H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **63**, 258 (1990).
40. Inada, K., Shibagaki, M., Nakanishi, Y., y Matsushita, H., *Chem. Lett.*, 1795 (1993).
41. Yamata, H., Seto, N., Ichihara, J., Hanafusa, T., y Teratani, S., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 788 (1985).
42. Hoang-Van, C., Pichat, P., y Mozzanega, M.-N., *J. Mol. Catal.* **92**, 187 (1994).

V.3. ALQUILACION DE LA ANILINA CON METANOL

V.3.1. INTRODUCCION

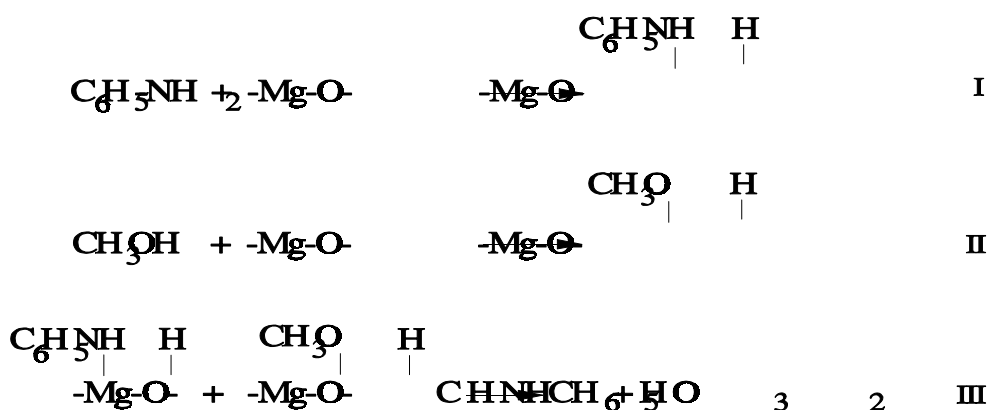
En general, toluidina, N-metilanilina y N,N-dimetilanilina son los productos mayoritarios en la alquilación de anilina con metanol. Son importantes intermedios en la manufactura de tintes básicos (como auramina, verde malaquita, violeta de metilo, violeta cristal y azul de metileno), plásticos y explosivos. También sirven como disolventes y aditivos en la fabricación del caucho. El proceso de alquilación en fase líquida, comercializado en 1866, ha sido ampliamente utilizado en la industria para preparar N,N-dimetilanilina. Sin embargo, este proceso tenía graves problemas de corrosión debido al uso de ácidos fuertes, como catalizadores, a altas temperaturas y presiones. Generalmente, la reacción en fase líquida daba un mayor rendimiento que en fase vapor, aunque conducía a mayor cantidad de productos secundarios. El proceso en fase vapor fue estudiado, inicialmente, por Hill *et al.* (1), aunque no fue sino hasta 1978 cuando se adoptó comercialmente. La compañía NCL desarrolló, en la India, un proceso continuo en fase vapor usando Al_2O_3 como catalizador (2).

La reacción de alquilación de anilina con metanol puede producir N- y C-metilanilinas, dependiendo tanto de las condiciones de reacción (temperatura, composición y velocidad espacial de la mezcla de reacción) como del propio sistema catalítico.

La alúmina es uno de los mejores catalizadores para la N-metilación de la anilina con metanol para formar N,N-dimetilanilina (1,3). Evans y Bourns (3) han informado que en condiciones óptimas de reacción, 558 K y una relación molar de metanol a anilina de 10:1, se obtiene un 95.5 % de N,N-dimetilanilina, siendo el resto N-metilanilina, con cantidades traza de productos de transposición (productos metilados en el anillo), y convirtiéndose una cantidad considerable de metanol en dimetiléter. La anilina también puede ser N-metilada con dimetiléter. Empleando alúmina como catalizador, se obtiene del 98.5 a 99 % de dimetilanilina, entre 548 y 573 K, usando una relación de éter dimetílico a anilina de 5:1 con tiempos espaciales (LHSV) de 0.08 h (3).

Takamiya *et al.* (4) han informado de la alquilación de la anilina con metanol sobre MgO. Sólo han obtenido como producto N-metilanilina. La temperatura de reacción óptima encontrada fue 753 K. La actividad depende del tipo de MgO. Así, MgO con un 2 %, en peso, de SO_4^{2-} , muestra la mayor actividad, seguido del MgO obtenido a partir del hidróxido, del MgO con 2 % en peso de PO_4^{3-} y del MgO preparado a partir de carbonato.

La representación de Hammett para anilinas sustituidas dio $\rho = -1.73$. El valor negativo de ρ indica que la reacción es electrofílica. Se ha sugerido que el paso determinante de la velocidad es el ataque del catión metenio al grupo anilino (etapa III) en el siguiente esquema:



En este esquema, el óxido de magnesio actúa como una base, tanto respecto a la anilina como al metanol, abstrayendo H^+ de estas moléculas. Los aniones resultantes son estabilizados por cationes Mg^{2+} .

En los últimos años, la reacción de alquilación de la anilina con metanol se ha estudiado, fundamentalmente, sobre materiales zeolíticos.

Woo *et al.* (5) han estudiado la selectividad en la alquilación de la anilina con metanol sobre borosilicatos. Correlacionando la acidez de ZSM-5, (B)ZSM-5 y (B)ZSM-5 intercambiada con iones Mg, Cu y Zn, con la selectividad hacia anilinas metiladas sugieren que los centros ácidos fuertes son responsables de la C-alquilación y de la producción de coque; los centros de acidez media son responsables de la obtención de N,N-dimetilanilina y N-metiltoluidina, y los centros débiles de la de N-metanilina (las medidas de acidez realizadas mediante TPD de NH_3). Sin embargo, la producción de coque ocurre sobre todos los centros a una temperatura de reacción suficientemente elevada, lo que produce una disminución del diámetro efectivo de los poros, dando lugar a una menor formación de productos estéricamente impedidos, como N,N-dimetilanilina y N-metiltoluidina. Así, la actividad de (B)ZSM-5 muestra un máximo a 673 K (con una conversión próxima al 90 %, la selectividad a N-metanilina es próxima al 80 %, siendo el resto principalmente N,N-dimetilanilina), decreciendo a temperaturas superiores, debido a la desactivación por formación de coque.

Chen *et al.* (6) han utilizado la zeolita HZSM-5, modificada con iones metálicos, alcalinos para el desarrollo de catalizadores muy selectivos para la producción de N,N-dimetilanilina. La zeolita HZSM-5 modificada con óxidos metálicos da una mayor actividad. Esta promoción ha sido atribuida a la basicidad producida por el óxido metálico (7). Por otro lado, serían necesarios centros ácidos relativamente fuertes para la metilación consecutiva de anilina a N,N-dimetilanilina. También encuentran que el porcentaje de productos N,N-dialquilados disminuye con la presencia de poros de mayor tamaño (por ejemplo, determinados por la variación en la adsorción relativa de p-xileno/m-xileno). Estos autores han encontrado que la zeolita intercambiada con potasio, KHZSM-5, es el catalizador que exhibe una mayor conversión y selectividad a N,N-dimetilanilina

(a 583 K presenta una conversión de anilina de 99.3 % y una selectividad de 89.6 % en N,N-dimetilanilina, 2.8 % en N-metanilina y 7.6 % a toluidinas). La basicidad de los iones metálicos alcalinos está en el orden $\text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$, el mismo que el de incremento de radio. Sin embargo, a pesar de la mayor basicidad del ion Cs^+ , se obtuvo el rendimiento más bajo sobre CsZSM-5, por lo que han sugerido que el gran catión Cs^+ en los canales de ZSM-5 puede limitar la difusión de la N,N-dimetilanilina.

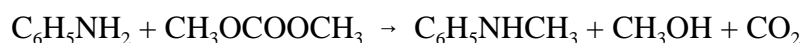
Ione y Kikhtyanin (8) han estudiado esta reacción sobre una zeolita ZSM-5 y sobre dos modificaciones de la misma, que implican a centros ácidos protónicos débiles (B-ZSM-5) y centros de Lewis (L-ZSM-5), producidas por tratamiento de la primera con disoluciones de sales de P y Mg, respectivamente. Encuentran que se produce N- y C-alquilación, dependiendo, fundamentalmente, de la temperatura de reacción. Cuando ésta aumenta de 548 a 723 K, el contenido en productos de N-alquilación disminuye desde 100 a 0.3 % y los productos de C-alquilación aumentan, respectivamente. Sin embargo, estos autores estudian, particularmente, la composición de isómeros de anilinas C-alquiladas, que depende de todos los parámetros de reacción. De acuerdo con la teoría de la sustitución electrofílica, un grupo amino unido a un anillo aromático ejerce, principalmente, un efecto de orientación hacia las posiciones orto y para, debido a la existencia de formas canónicas especialmente estables, cuando el agente electrófilo entra en estas posiciones. Sin embargo, por encima de 673 K la m-toluidina predomina en la mezcla (50 %), lo cual no es lo esperado de acuerdo a la relación entre las velocidades parciales de alquilación. Estos autores suponen que la formación de m-toluidina procede a través de una transposición de tipo Wagner-Meerwein, que puede ser acelerada tanto por centros ácidos de Brönsted como de Lewis. La reducción en el contenido de m-toluidina sobre B-ZSM-5 y L-ZSM-5, a altas temperaturas, lo explican en base a que la modificación de la zeolita con P o Mg elimina los centros ácidos fuertes y, como consecuencia, la velocidad de la transposición de Wagner-Meerwein, que produce m-toluidina, disminuye drásticamente.

Ione *et al.* (9) han estudiado la formación de N- y C-metilaminas sobre zeolitas con diferentes estructuras y propiedades ácidas, basándose en investigaciones previas sobre zeolitas MFI (10-12). Así, han correlacionado los resultados obtenidos con zeolitas MFI con diferente composición química y con zeolitas de poro ancho con las propiedades ácidas de los catalizadores, determinadas por espectroscopia IR de CO adsorbido. Han encontrado que la actividad catalítica y la formación de productos polialquilados están directamente relacionados con la concentración total de centros ácidos en las zeolitas. Sin embargo, el uso de catalizadores de poro ancho no dio resultados equivalentes. Las estructuras tipo BETA y FAU dan mayor actividad y selectividad a polimetilanilinas (N-metil-p-toluidina, N,N-dimetil-p-toluidina, 2,4-xilidina, mesidina, etc.) comparadas con las zeolitas H-Na-ZSM-5. Por otro lado, las otras estructuras de poro ancho (LTL, MOR y MAZ) no presentan ventajas en su comportamiento catalítico. Debido a que la principal diferencia entre estos dos grupos de zeolitas de poro ancho reside en las propiedades geométricas de su estructura, suponen que la geometría interna de los

canales de la zeolita tiene gran influencia en sus propiedades catalíticas. Puesto que la mayor actividad en la alquilación de anilina se observa en zeolitas con estructura tridimensional (zeolitas FAU y BETA), la formación de moléculas relativamente grandes de metilaminas puede proceder en las intersecciones de los canales de la zeolita, donde las dimensiones geométricas son mayores que las de la abertura de los poros. Cuando la temperatura de reacción aumenta, la formación de anilinas poli-C-alkiladas crece, observándose una dependencia entre la selectividad a tales productos y la concentración de centros ácidos fuertes.

Recientemente, Woo *et al.* (13) han estudiado la selectividad en la alquilación de la anilina con metanol sobre metalosilicatos, (M)ZSM-5, con estructura MFI, con M= Ge, B, Al, Ga, Ti, V, Fe, Ni y Zr. Encuentran que cuando se incrementa el tiempo de contacto, la selectividad a N-metilaminas disminuye mientras que aumenta a N,N-dimetilaminas y N-metiltoluidina. Por otro lado, la actividad alcanza su máximo a 673 K (71.4 % para el más activo, (Al)ZSM-5). La desactivación a temperaturas superiores es debida a la formación de coque en los centros ácidos fuertes. De estos datos deducen que la reacción transcurre según la secuencia: anilina → N-metilaminas → N,N-dimetilaminas → N,N-dimetiltoluidina, y concluyen que en la reacción de alquilación de anilina la selectividad a N,N-dimetilaminas es mayor para los metalosilicatos con mayor cantidad de centros ácidos de fortaleza media (entre 567-673 K en TPD de NH₃), lo cual significa que estos centros ácidos juegan un importante papel en la producción de N,N-dimetilaminas.

La N-metilaminas es útil para la síntesis de numerosos tintes. Sin embargo, la reacción de alquilación produce, normalmente, como se ha visto anteriormente, metilación en el anillo. Además, en la mayoría de los casos la N-metilación da principalmente N,N-dimetilaminas. Takamiya *et al.* (4) han informado acerca de la obtención de N-metilaminas con un 30 % de rendimiento sobre MgO a 753 K, y según una patente alemana (14) se consigue un 27.9 % de rendimiento con un 85 % de selectividad sobre un catalizador sílice-zeolita, a 573 K. Sin embargo, los mejores resultados han sido obtenidos empleando dimetilcarbonato como agente alquilante. Así, Trotta *et al.* (15) han obtenido un 60.5 % de N-metilaminas con un 91.4 % de conversión de anilina, empleando como catalizador α-alúmina con carbonato de potasio y polietilenglicol, y una relación dimetilcarbonato/anilina=10, según el esquema:



En este mismo sentido, Fu y Ono (16) han estudiado la N-metilación selectiva de anilina con dimetilcarbonato sobre varias zeolitas, como las X e Y intercambiadas con metales alcalinos, Na-mordenita, H-ZSM-5 y Na-ZSM-5, Al₂O₃ y MgO, con relaciones dimetilcarbonato/anilina=0.8-2. Encuentran que, a diferencia de la metilación con metanol, todos los catalizadores ensayados dan sólo productos de N-metilación, no produciéndose metilación en el anillo. Entre los catalizadores estudiados, NaY, MgY y NaX, dan elevadas conversiones de anilina a 453 K (>80 %), con una alta selectividad (>85 %). La reacción se produce a temperatura bastante más baja que en la metilación con metanol. La zeolita Na-ZSM-5 es la más selectiva (99

%) pero su actividad es mucho menor que para las faujasitas, probablemente debido al menor espacio geométrico en la estructura de la primera. Las zeolitas ácidas como HY y H-ZSM-5 muestran una actividad muy baja, lo que indica que las propiedades básicas de las zeolitas juegan un papel importante. La alúmina muestra una baja actividad y la Na-mordenita y MgO prácticamente despreciable. Las faujasitas intercambiadas con iones alcalinos muestran una alta actividad. Sin embargo, el orden de actividad no coincide con el de basicidad de estos sólidos (por ejemplo, CsX es menos activa que NaX o CsY), puesto que las zeolitas X son más básicas que las Y y la forma-Cs más que la forma-Na. Esto indica que se requieren centros ácidos débiles, además de los básicos, para la reacción. El catalizador más activo es la zeolita KY.

Barthomeuf *et al.* (17) en la alquilación de la anilina, con metanol, empleando faujasitas como catalizadores, encuentran cambios en la selectividad del proceso, según las características ácido-básicas de las faujasitas empleadas. Según estas características, la alquilación puede dirigirse hacia la alquilación del nitrógeno o del anillo aromático.

Los mismos autores (18) comparan las propiedades ácido-básicas de cinco formas diferentes Na o K de zeolitas "12 R window" (X, Y, EMT, LTL y MOR) frente a sus propiedades para adsorber benceno y originar el proceso de alquilación de anilina con metanol. Los autores llegan a la conclusión de que en la selectividad de los procesos de N y C-alquilación, aparte de las características ácido-básicas de los materiales empleados como catalizadores, influye el factor geométrico de la estructura zeolítica, factor clave para conformar dicha selectividad.

Hemos de indicar, finalmente, que la alquilación de anilina con metanol es un proceso que continúa teniendo plena vigencia. Esto hace que junto a los materiales zeolíticos utilizados como catalizadores del proceso, se empleen otros, como aluminofosfatos (19) con acción tamiz molecular y buscándose otros nuevos sin acción tamiz. Ello nos ha llevado al empleo de ortofosfatos de magnesio y sistemas ortofosfato de magnesio-óxido de magnesio, como posibles catalizadores del proceso.

V.3.2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

V.3.2.1. DESCRIPCION DEL REACTOR

Para los ensayos de actividad catalítica en esta reacción se ha empleado el mismo reactor que para la reacción de deshidratación/deshidrogenación del 2-hexanol (sección V.1.3.1).

V.3.2.2. ANALISIS DE PRODUCTOS

Se ha llevado a cabo como en el caso de la reacción del 2-hexanol, en una columna capilar de fenilsilicona, SPB-5, de 60 m y 0.25 mm de diámetro interno, pero en este caso se ha realizado el análisis entre 373 y 453 K con un gradiente de 10 K min⁻¹. Los factores de respuesta son la unidad.

Los productos se han identificado mediante el uso de patrones y Espectrometría de Masas.

V.3.2.3. CONDICIONES EXPERIMENTALES

Todas las reacciones se han llevado a cabo a 773 K, temperatura utilizada para la mayoría de las reacciones realizadas en esta Memoria, lo que puede permitir algunas comparaciones. Así, para todas las experiencias se han aplicado como óptimos las siguientes variables de operación. La alimentación ha consistido en una mezcla de anilina y metanol en proporción 1:5 ó 1:10 (relaciones molares). Ésta se ha introducido en el reactor con un flujo de 3.88 mL h⁻¹. Se ha utilizado un flujo de nitrógeno (gas portador) de 30 mL min⁻¹ y un peso de catalizador de 0.175 g, en todos los casos.

Todos los catalizadores empleados han sido calcinados a 773 K.

V.3.3. RESULTADOS

V.3.3.1. ORTOFOSFATOS DE MAGNESIO

En la tabla V.3.1 se dan los resultados obtenidos en la reacción de alquilación de la anilina con metanol, para varios fosfatos de magnesio. Se comparan diversos fosfatos que manifiestan comportamientos diferentes en la reacción de conversión de alcoholes.

Tabla V.3.1. Conversión total y selectividades a N-metilanilina (NMA) y N,N-dimetilanilina (NNDMA) en la alquilación de anilina con metanol, empleando como catalizadores diversos fosfatos de magnesio.

| Catalizador | X _T | S _{NMA} | S _{NNDMA} |
|-------------------|----------------|------------------|--------------------|
| MgP _C | 20.2 | 0.76 | 0.12 |
| MgPP _C | 47.6 | 0.58 | 0.37 |
| MgP(Cl,H,C) | 45.8 | 0.61 | 0.37 |
| MgP(Cl,H,I) | 31.3 | 0.78 | 0.21 |
| NaMgP(Cl,Na,ΔC) | <1 | - | - |

Condiciones de reacción: flujo N₂= 30 mL min⁻¹; flujo alimentación= 3.88 mL h⁻¹; peso catalizador=0.175 g; proporción molar anilina:metanol=1:5; T_{reac}=773 K.
Los datos de la tabla están dados a t_{reac}=100 min.

Como puede deducirse de los datos de la tabla anterior, los fosfatos de magnesio son sólidos activos en la N-alquilación de la anilina con metanol. Sin embargo, de la misma forma que en el caso de otras reacciones, como la conversión de alcoholes, el método de síntesis es decisivo en la actividad y selectividad que presentan estos sólidos. Así, puede observarse una clara correlación entre la actividad en la alquilación con la actividad y selectividad encontradas para la deshidratación-deshidrogenación del 2-hexanol (sección V.1.3.2). También aquí son más activos aquellos sólidos que poseen mayor actividad en la deshidratación del 2-hexanol. De este modo, un sólido como NaMgP, activo únicamente en la deshidrogenación del 2-hexanol, prácticamente no es activo en la alquilación de la anilina con metanol. Esto implica que los centros activos responsables de la deshidratación de alcoholes y de la alquilación de la anilina con metanol son de naturaleza similar. Sin embargo, los centros activos responsables de la deshidrogenación no parecen intervenir en el proceso de alquilación, según parece deducirse de los resultados encontrados con el catalizador NaMgP(Cl,Na,ΔC).

Por otro lado, la actividad encontrada en la alquilación está relacionada con los valores de acidez encontrados para estos catalizadores. Así, los catalizadores que presentan una mayor adsorción de ciclohexilamina, empleada como agente valorante para medir la acidez, presentan

mayor actividad. El pirofosfato MgPP_C y el ortofosfato $\text{MgP}(\text{Cl},\text{H},\text{C})$ son los más activos, y también los que producen mayor cantidad de N,N-dimetilanilina.

En la tabla V.3.2 se dan los resultados obtenidos con dos fosfatos de magnesio comerciales, que ya aparecen en la tabla anterior, pero empleando una relación anilina/metanol 1:10.

Tabla V.3.2. Conversión total y selectividades a N-metilanilina (NMA) y N,N-dimetilanilina (NNDMA) en la alquilación de anilina con metanol, empleando como catalizadores MgP_C y MgPP_C .

| Catalizador | X_T | S_NMA | S_NNDMA |
|------------------------|--------------|----------------|------------------|
| MgP_C | 29.0 | 0.76 | 0.20 |
| MgPP_C | 67.0 | 0.41 | 0.55 |

Condiciones de reacción análogas a las de la tabla V.3.2, pero en este caso la relación anilina:metanol es 1:10 y $t_\text{reac}=120$ min.

Como cabía esperar, aumenta la conversión en la alquilación en ambos casos (comparar los resultados con los de la tabla V.3.1). En el caso del pirofosfato de magnesio, en estas condiciones, la producción de N,N-dimetilanilina es mayoritaria. En las figuras V.3.1, V.3.2 y V.3.3 se da la conversión total y la selectividad a N-metilanilina y N,N-dimetilanilina con los catalizadores de las tablas V.3.1 y V.3.2, en las mismas condiciones.

Tabla V.3.3. Conversión total y selectividades a N-metilanilina (NMA) y N,N-dimetilanilina (NNDMA) en la alquilación de la anilina con metanol, empleando como catalizadores MgP_C impregnado con Na_2CO_3 .

| Catalizador | X_T | S_NMA | S_NNDMA |
|-----------------------------|--------------|----------------|------------------|
| MgP_C | 18.3 | 0.77 | 0.12 |
| MgP_C -1%C | 14.2 | 0.86 | 0.13 |
| MgP_C -5%C | 7.8 | 0.92 | 0.06 |
| MgP_C -10%C | 4.4 | 0.92 | 0.03 |

Condiciones de reacción análogas a tabla V.3.1, pero $t_\text{reac}=120$ min.

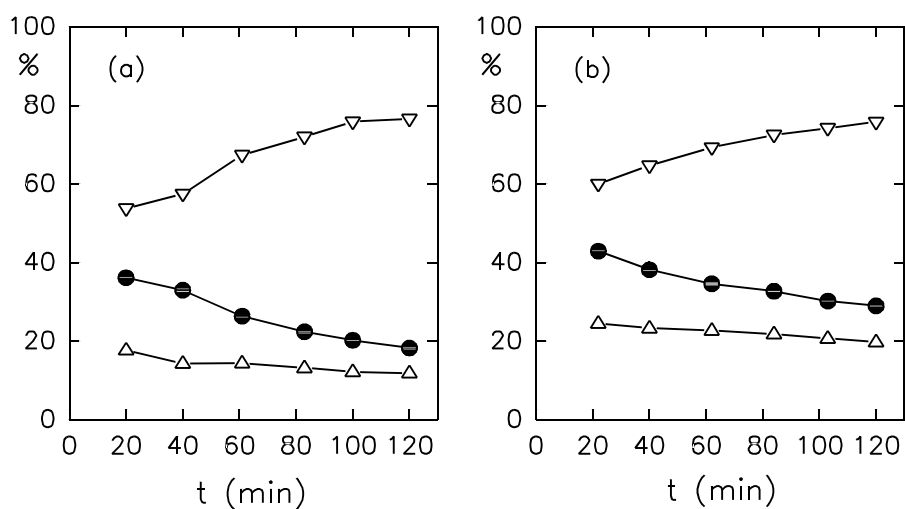


Figura V.3.1

Conversión total (**M**) y selectividad a N-metilanilina (▽) y N,N-dimetilanilina (△) con el catalizador MgP_C , a 773 K, empleando una relación anilina:metanol 1:5 (a) y 1:10 (b).

Para condiciones de reacción ver tabla V.3.1.

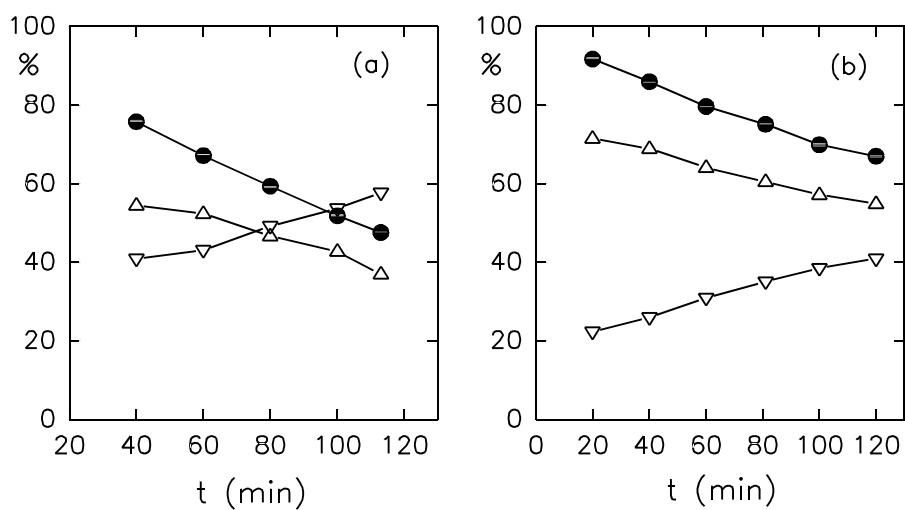


Figura V.3.2

Conversión total (**M**) y selectividad a N-metilanilina (▽) y N,N-dimetilanilina (△) con el catalizador $MgPP_C$, a 773 K, empleando una relación anilina:metanol 1:5 (a) y 1:10 (b).

Para condiciones de reacción ver tabla V.3.1.

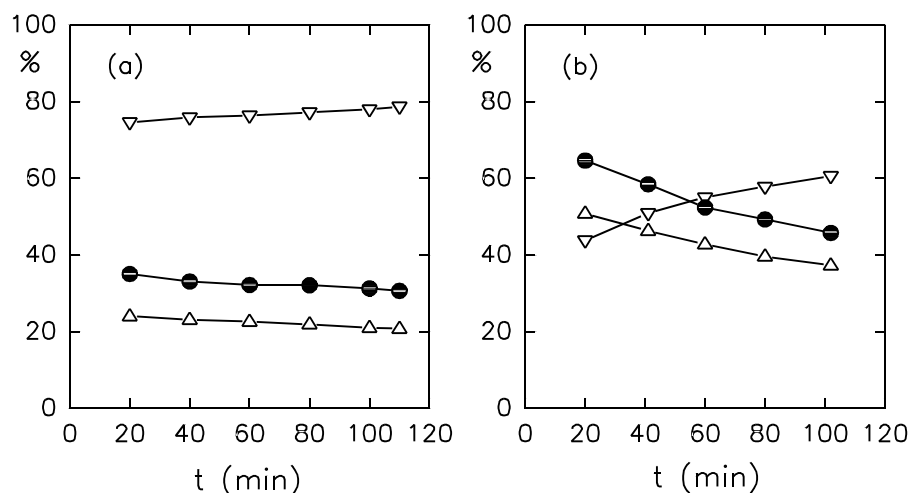


Figura V.3.3

Conversión total (\bullet) y selectividad a N-metilanilina (∇) y N,N-dimetilanilina (\triangle) con los catalizadores $\text{MgP}(\text{Cl}, \text{H}, \text{I})$ (a) y $\text{MgP}(\text{Cl}, \text{H}, \text{C})$ (b) a 773 K, empleando una relación anilina:metanol 1:5. Para condiciones de reacción ver tabla V.3.1.

Las conclusiones obtenidas para el caso de los fosfatos de magnesio anteriores son también deducidas al llevar a cabo esta reacción sobre un ortofosfato de magnesio comercial impregnado con Na_2CO_3 . En la tabla V.3.3 se dan los resultados obtenidos. De éstos se deduce que, al aumentar el contenido de Na_2CO_3 impregnado sobre el ortofosfato de magnesio, disminuye la actividad en esta reacción. Esta disminución está relacionada con el descenso de la acidez y con el aumento de la actividad deshidrogenante en la conversión del 2-hexanol. Sin embargo, la selectividad al producto de monometilación aumenta con el contenido de Na_2CO_3 .

V.3.3.2. SISTEMAS ORTOFOSFATO-OXIDO DE MAGNESIO

En la tabla V.3.4 se dan los resultados obtenidos en la reacción de alquilación de la anilina con metanol, utilizando el catalizador MgO_c y los sistemas sintetizados a partir de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y H_3PO_4 .

Tabla V.3.4. Conversión total y selectividades a N-metilanilina (NMA) y N,N-dimetilanilina (NNDMA) en la alquilación de anilina con metanol, empleando como catalizadores sistemas ortofosfato-óxido de magnesio sintetizados a partir de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y H_3PO_4 .

| Catalizador | X_T | S_{NMA} | S_{NNDMA} |
|--------------------------------|-------|------------------|--------------------|
| MgO_c | 11.9 | 0.97 | 0.02 |
| $\text{MgO}^{75}\text{P}^{25}$ | 33.9 | 0.71 | 0.20 |
| $\text{MgO}^{50}\text{P}^{50}$ | 22.5 | 0.68 | 0.31 |
| $\text{MgO}^{25}\text{P}^{75}$ | 38.9 | 0.60 | 0.31 |

Condiciones de reacción análogas a las de la tabla V.3.1. $T_{\text{reac}}=120$ min.

Los resultados obtenidos con los sistemas sintetizados a partir de carbonato básico de magnesio y H_3PO_4 se dan en la tabla V.3.5.

Tabla V.3.5. Conversión total y selectividades a N-metilanilina (NMA) y N,N-dimetilanilina (NNDMA) en la alquilación de anilina con metanol, empleando como catalizadores sistemas ortofosfato-óxido de magnesio obtenidos a partir de carbonato básico de magnesio y H_3PO_4 .

| Catalizador | X_T | S_{NMA} | S_{NNDMA} |
|---------------------------------|-------|------------------|--------------------|
| CARBAS* | 9.7 | 0.97 | 0.02 |
| $\text{CMgO}^{75}\text{P}^{25}$ | 18.6 | 0.76 | 0.24 |
| $\text{CMgO}^{50}\text{P}^{50}$ | 30.2 | 0.64 | 0.34 |
| $\text{CMgO}^{25}\text{P}^{75}$ | 28.9 | 0.65 | 0.31 |

Condiciones de reacción análogas a las de la tabla V.3.1. $T_{\text{reac}}=120$ min.

*, peso de catalizador usado en esta reacción, 0.0875 g. El resto, 0.1750 g.

En las figuras V.3.4 y V.3.5 se dan las conversiones totales y selectividades a N-metilanilina y N,N-dimetilanilina para los sólidos de las tablas V.3.4 y V.3.5, en las mismas condiciones de reacción.

De los resultados anteriores se deduce que la selectividad a N-metilanilina disminuye y a

N,N-dimetilanilina aumenta con el contenido en P en el catalizador, independientemente de la conversión alcanzada. No obstante, a pesar de las buenas conversiones que se consiguen con estos sistemas, los ortofosfatos de magnesio más activos superan los resultados de éstos.

Existe, por otro lado, una relación entre la selectividad en la conversión del 2-hexanol (sección V.1.3.2) hacia el producto de deshidrogenación, con la selectividad hacia la monoalquilación y, por lo tanto, con la basicidad del sólido.

De nuevo cabe resaltar la gran versatilidad que manifiestan estos sistemas catalíticos, de forma que es posible obtener el producto de monoalquilación casi de forma selectiva o bien enriquecer la mezcla final en el producto dialquilado, utilizando el catalizador y alimentación adecuados.

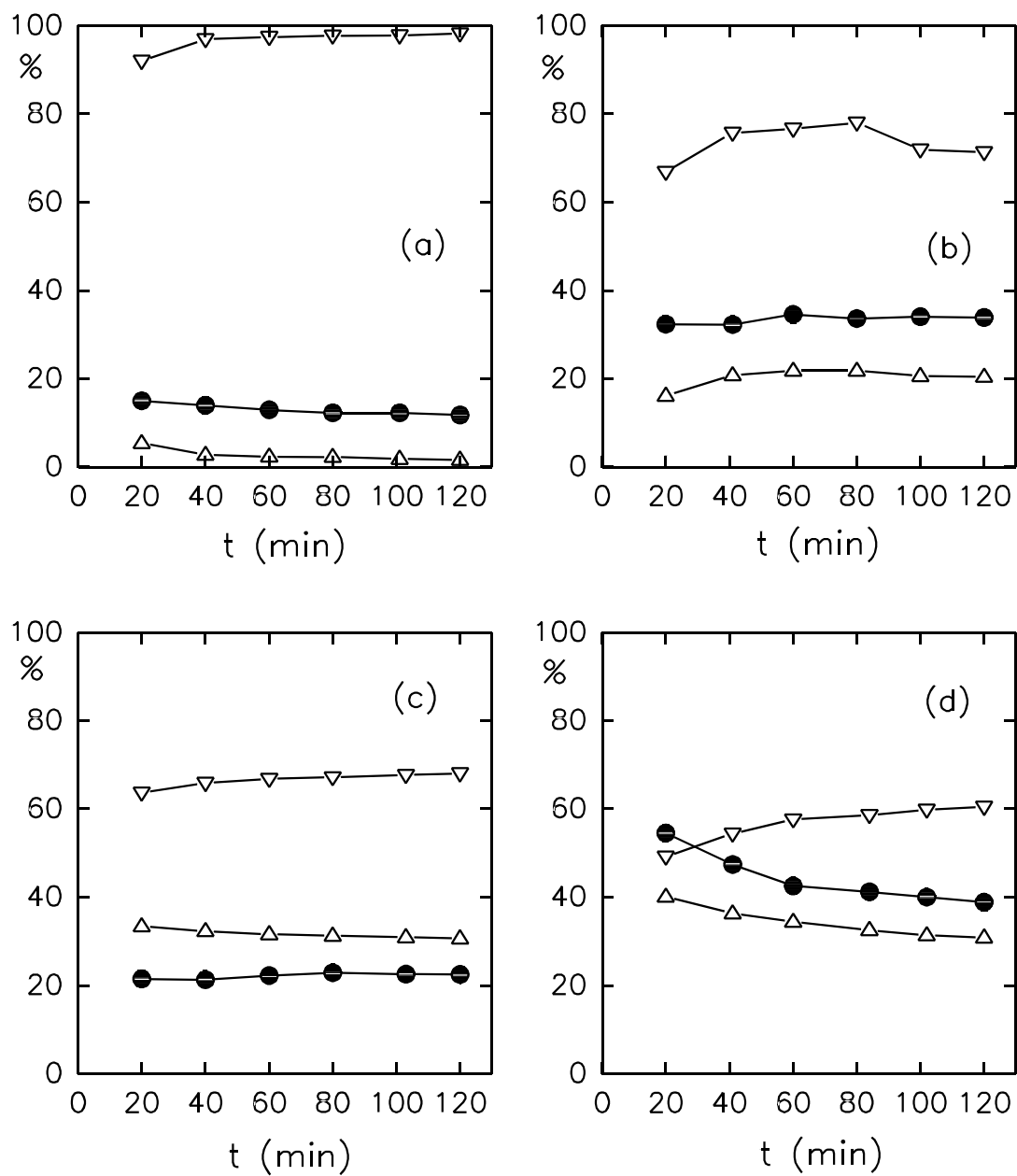


Figura V.3.4

Conversión total (**M**) y selectividad a N-metilanilina (∇) y N,N-dimetilanilina (Δ) con los catalizadores MgO_c (a), $\text{MgO}^{75}\text{P}^{25}$ (b), $\text{MgO}^{50}\text{P}^{50}$ (c) y $\text{MgO}^{25}\text{P}^{75}$ (d), a 773 K, empleando una relación anilina:metanol 1:5.

Para condiciones de reacción ver tabla V.3.4.

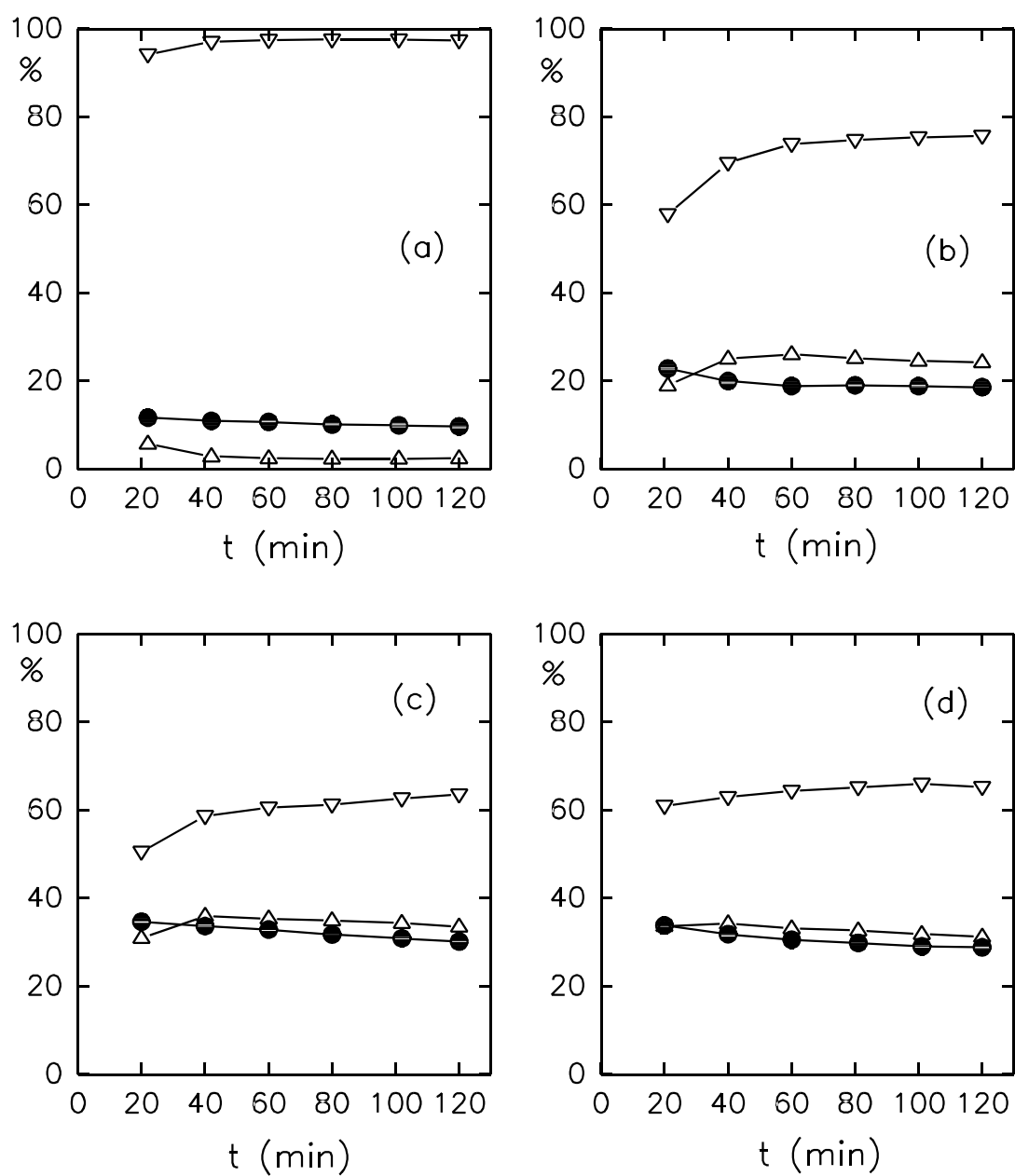


Figura V.3.5

Conversión total (**M**) y selectividad a N-metilanilina (▽) y N,N-dimetilanilina (Δ) con los catalizadores CARBAS (a), CMgO⁷⁵P²⁵ (b), CMgO⁵⁰P⁵⁰ (c) y CMgO²⁵P⁷⁵ (d) a 773 K empleando una relación anilina:metanol 1:5.

Para condiciones de reacción ver tabla V.3.5.

V.3.4. BIBLIOGRAFIA

1. Hill, A. G., Shipp, J. H., y Hill, A. J., *Ind. Eng. Chem.* **43**, 1579 (1951).
2. Doraiswamy, L. K., Krishnan, G. R. W., y Mukherjee, S. P., *Chem. Eng.* **88 (14)**, 78 (1981).
3. Evans, T. H., y Bourns, A. N., *Can. J. Tech.* **29**, 1 (1951).
4. Takamiya, N., Koinuma, Y., Ando, K., Murai, S., *Nippon Kagaku Kaishi*, 1452 (1979).
5. Woo, S. I., Lee, J. K., Hong, S. B., Park, Y. K., y Uh, Y. S., en "Zeolites: Facts, Figures, Future" (P. A. Jacobs y R. A. van Santen, Eds.), Vol. 49, p. 1095. Elsevier, Amsterdam, 1989.
6. Chen, P. Y., Chu, S. J., Chang, N. S., y Chuang, T. K., en "Zeolites: Facts, Figures, Future" (P. A. Jacobs y R. A. van Santen, Eds.), Vol. 49, p. 1105. Elsevier, Amsterdam, 1989.
7. Chen, P. Y., Chen, M. C., Chu, H. Y., Chang, N. S., y Chuang, T. K., "Proceeding 7th International Zeolite Conference", p. 739. Tokyo, 1986.
8. Ione, K. G., y Kikhtyanin, O. V., en "Zeolites: Facts, Figures, Future" (P. A. Jacobs y R. A. van Santen, Eds.), Vol. 49, p. 1073. Elsevier, Amsterdam, 1989.
9. Kikhtyanin, O. V., Ione, K. G., Malysheva, L. V., y Toktarev, A. V., en "Chemistry of Microporous Crystals" (T. Inui, S. Namba, y T. Tatsumi, Eds.), Vol. 60, p. 319. Elsevier, 1991.
10. Chen, P. Y., Chu, S. J., Chang, N. S., y Chuang, T. K., *Stud. Surf. Sci. Catal.* **49**, 1105 (1989).
11. Woo, S. I., Lee, J. K., Hong, S. B., et al., *Stud. Surf. Sci. Catal.* **49**, 1095 (1989).
12. Ione, K. G., y Kikhtyanin, O. V., *Stud. Surf. Sci. Catal.* **49**, 1973 (1989).
13. Park, Y. K., Park, K. Y., y Woo, S. I., *Catal. Lett.* **26**, 169 (1994).
14. Henkel, G., Feiler, L., Haenzel, W., y Kottmann, D., DE 4013613 A1 (1990).
15. Trotta, F., Tundo, P., y Moraglio, G., *J. Org. Chem.* **52**, 1300 (1987).
16. Fu, Z., y Ono, Y., *Catal. Lett.* **22**, 277 (1993).
17. Su, B. L., y Barthomeuf, D., *Appl. Catal. A* **124**, 73 (1995).
18. Su, B. L., y Barthomeuf, D., *Appl. Catal. A* **124**, 81 (1995).
19. Prasad, S., y Rao, B. C., *J. Mol. Catal.* **62**, L17 (1990).

V.4. REACCION ENTRE ACETOFENONA Y METANOL

V.4.1. INTRODUCCION

Ueda *et al.* (1-6) han encontrado que el metanol reacciona con nitrilos, cetonas y ésteres para formar compuestos α,β -insaturados. Esta reacción procede sobre catalizadores que poseen tanto funciones ácidas como básicas. La reacción general es



donde Z= -CN, -COR', -COOR" y R= -H, -CH₃.

Para completar esta reacción, pueden tener lugar deshidrataciones, deshidrogenaciones y acoplamientos cruzados.

Como catalizadores activos para este proceso han empleado MgO "dopado" con 2-15 %, en peso, de iones de metales de transición, como Al, Fe, Cr, Ni y Cu (1).

Sobre estos catalizadores, el acetonitrilo reacciona con metanol para dar acrilonitrilo y propionitrilo resultante de la hidrogenación del primero:



y el propionitrilo reacciona con metanol dando metacrilonitrilo como producto principal, así como pequeñas cantidades de isobutilonitrilo y crotonitrilo (3). Para ambas reacciones el MgO "dopado" con Cr(III) exhibe una alta actividad y selectividad.

La acetona reacciona con metanol dando metilvinilcetona como producto principal, y como subproductos metiletilcetona, cetonas de cinco átomos de carbono y alcohol isopropílico (4). Se obtienen buenos resultados de actividad y selectividad con MgO tratado con Fe(III), Cr(III) o Cu(II), aunque los mejores resultados se obtienen con el primero.

También el ester propiónico reacciona con metanol para dar metacrilato de metilo. Además, se produce 2-metilpropanoato de metilo y cetonas de cinco y seis átomos de carbono. La mejor selectividad para metacrilato, 65 %, se ha obtenido con MgO "dopado" con Mn(II).

Para dar lugar a todos los productos mencionados en los casos anteriores es preciso que se den reacciones de deshidratación, deshidrogenación y acoplamiento cruzado. Parece probable que centros ácidos y básicos participen en la reacción. Es importante el papel de los centros básicos, puesto que la velocidad de reacción se correlaciona bien con la acidez de los reactivos. Ueda *et al.* (6) han medido la velocidad de reacción para reactivos de diferente pK_a para el H_α. Los valores de pK_a están asociados a la disociación del átomo de H que es abstraído en la etapa de acoplamiento cruzado. Así, han encontrado que cuanto más fácil es la disociación del átomo de H como H⁺, mayor es la velocidad de reacción. Esto sugiere que la abstracción de H⁺ del reactivo

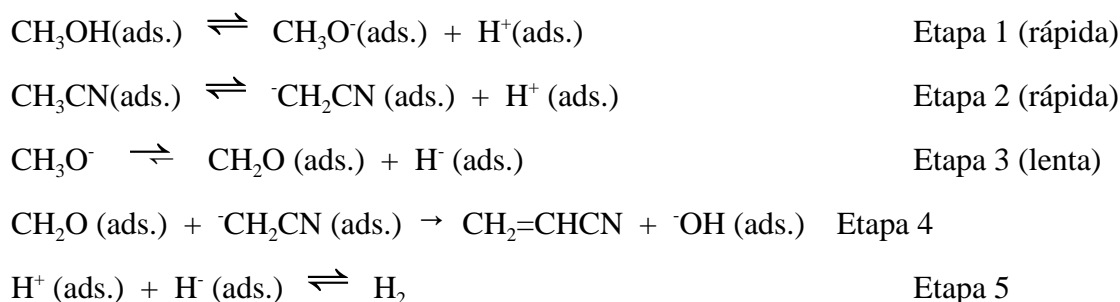
por un centro básico es la etapa determinante de la velocidad. Por tanto, el incremento de la actividad es debido al aumento de la basicidad del MgO por "dopado" con iones de metales de transición. El aumento de la basicidad es más acusado cuando el radio iónico del ión metálico añadido es ligeramente mayor al radio del ión magnesio. Cuando el ión metálico con un radio iónico ligeramente mayor que el Mg^{2+} se incorpora en la red de MgO, se produce una distorsión en la red que rodea el ión metálico añadido. La distorsión puede dar lugar al alargamiento del enlace Mg-O y a la localización de un electrón en el átomo de oxígeno. Consecuentemente, aparecen o se incrementan las propiedades básicas en el sólido. Cuando se añade un ión metálico mucho mayor se produce un efecto muy inferior, lo que puede deberse al hecho de que el ión metálico no es capaz de incorporarse a la red debido a su mayor tamaño. Si el ión añadido es más pequeño la basicidad disminuye o permanece inalterada.

Ueda *et al.* (7,8) han realizado estudios más profundos sobre la conversión y selectividad de estos sólidos, la influencia de sus propiedades básicas superficiales, en la reacción objeto de estudio y, sobre todo, han abordado el mecanismo del proceso.

Para la determinación del mecanismo de la reacción estos autores han realizado experimentos de marcaje con deuterio, empleando metanol- d_1 (CH_3OD), metanol- d_4 (CD_3OD) y acetonitrilo- d_3 (CD_3CN).

En la reacción catalizada por bases con metanol, el enlace C-H del grupo metilo o metileno del otro reactivo debe estar activado por un grupo electroattractor de electrones tal como carbonilo, ciano o fenilo. El carbanión intermedio, formado después de la abstracción del hidrógeno ácido por un centro básico superficial, reacciona con el metanol adsorbido para dar el producto. Por tanto, un factor importante a considerar en el mecanismo es el estado activado del metanol en la superficie del óxido. Por analogía con la reacción tipo aldólica y con el mecanismo propuesto para la alquilación de tolueno sobre sólidos básicos para dar estireno y etilbenceno (9-11), proponen que, probablemente, esta reacción transcurra a través de un intermedio formaldehído formado a partir del metanol por deshidrogenación, seguido de condensación con el carbanión.

Estudiando reacciones de intercambio y la distribución isotópica, estos autores consideran las siguientes etapas en la metilación del acetonitrilo con metanol:



Las etapas 1 y 2 están en estado de equilibrio. La etapa 3 es la determinante de la velocidad, formándose una especie hidruro adsorbida. La etapa 4 es mucho más rápida que la 3, puesto que una mezcla de acetonitrilo con formaldehído da acrilonitrilo cuando se pasa a través de un catalizador sólido básico. Si el pK_a del reactivo es demasiado alto, como en el caso del tolueno, la etapa determinante de la velocidad es la 2.

Por otro lado, si la deshidrogenación del metanol es la etapa controlante de la velocidad y está controlada por la basicidad del sólido, debería existir una correlación entre ésta y la actividad encontrada para cada MgO. Estos autores miden la basicidad de los sólidos mediante TPD de CO_2 y comparando la actividad y selectividad de estos catalizadores en la transformación de isopropanol. Sin embargo, no encuentran correlación, por lo que proponen que no sólo las propiedades básicas del catalizador intervienen en este proceso. Así, encuentran una correlación entre la conversión a propeno y la actividad en la metilación del acetonitrilo, lo que indica que los iones metálicos pueden actuar como centros ácidos en la superficie del MgO. En definitiva, los catalizadores que poseen tanto propiedades ácidas como básicas son activos en la reacción, mientras que aquéllos que sólo tienen una de las propiedades no son activos.

En cuanto a la correlación entre la velocidad de reacción y el valor de pK_a , llegan a proponer las siguientes consideraciones. El anión metóxido, formado por la disociación del O-H en un centro básico superficial, puede adsorberse en el ión metálico añadido puesto que éste es un ácido de Lewis más fuerte que el ión magnesio. De forma análoga un anión metileno intermedio, formado por la abstracción del α -hidrógeno en el centro básico superficial, puede también adsorberse en el centro metálico añadido. El anión metóxido es normalmente una base mucho más débil que el carbanión intermedio; estos aniones intermedios pueden adsorberse más fuertemente en el ión metálico añadido que el anión metóxido. El anión intermedio, formado a partir del sustrato con mayor pK_a , puede adsorberse de manera más estable con un electrón donado al centro metálico, porque el anión conjugado correspondiente formado del sustrato con un pK_a más alto es una base más fuerte. Por tanto, la capacidad aceptora de hidruros de los iones metálicos, a partir de aniones metóxido adsorbidos, puede afectarse por la adsorción de aniones metileno intermedios, dependiendo, fuertemente, de la clase de sustrato usado. Puesto que la capacidad aceptora del ión metálico está directamente relacionada con la etapa determinante de la velocidad

de reacción, ésta debe disminuir con el incremento de pK_a .

Recientemente, Huang *et al.* (12) han llevado a cabo la reacción en fase vapor (623 K) entre metanol y acetona sobre zeolitas A, X y Y intercambiadas con metales alcalinos. Han observado tres tipos de reacciones: la metilación de acetona seguida por deshidrogenación para formar metilvinilcetona; la reacción de Meerwein-Ponndorf-Verley entre acetona y metanol, acoplada con una deshidratación adicional para formar propeno y formaldehído, y la condensación de la acetona seguida de una subsiguiente descomposición a isobuteno. Los dos últimos tipos de reacciones son las principales sobre zeolitas LiX y NaX, las cuales poseen una acidez Lewis relativamente fuerte. Cuando aumenta la basicidad Lewis y disminuye la acidez Lewis por intercambio con K, Rb y Cs, estas dos reacciones se reducen drásticamente, produciéndose un incremento en la selectividad a metilvinilcetona. La condensación aldólica de acetona a 453 K sobre zeolitas intercambiadas con metales alcalinos había sido estudiada anteriormente (13,14), habiéndose encontrado que está relacionada con la acidez (cationes) y basicidad (oxígenos de la red) de tipo Lewis, siendo la mayor actividad la de la zeolita NaX. Sin embargo, aunque son consistentes con los resultados anteriores, en la reacción entre acetona y metanol, al producirse a mayor temperatura, se produce la deshidratación de diacetonalcohol y su descomposición final a isobuteno. Una baja presión parcial de acetona, una fortaleza básica creciente y una fortaleza ácida decreciente suprimirán esta reacción de forma efectiva. También sugieren que la metilación de la acetona es dependiente de la acidez y basicidad de tipo Lewis. En las zeolitas X intercambiadas con iones alcalinos, el aumento de basicidad y la reducción de la acidez, hacen disminuir, drásticamente, la segunda y tercera reacción, aumentando la selectividad a metilvinilcetona. Sin embargo, en las condiciones de reacción empleadas, la metilación de la metilvinilcetona evita su deshidrogenación, dando lugar a la formación de cetonas C_5 , principalmente 3-pentanona.

V.4.2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

V.4.2.1. DESCRIPCION DEL REACTOR

Se ha empleado el reactor descrito en la sección V.1.3.1 de esta Memoria.

V.4.2.2. ANALISIS DE PRODUCTOS

Se ha realizado mediante Cromatografía de Gases en un cromatógrafo VARIAN 3400 con detector de ionización de llama. Para la separación de los productos se ha usado una columna capilar de fenilsilicona, SPB-5, de 60 m y 0.25 mm de d.i.. Se ha variado la temperatura entre 343 y 553 K con un gradiente de 10 K min⁻¹. También se han analizado todas las muestras en un cromatógrafo Hewlett-Packard 5790 con una columna de Carbowax sobre Chromosorb P-10% CW 20 M a 423 K.

Para la determinación cualitativa de los productos se han utilizado patrones conocidos y, sobre todo, se ha empleado la Espectrometría de Masas.

V.4.2.3. CONDICIONES EXPERIMENTALES

En todas las experiencias se ha utilizado un peso de catalizador de 0.175 g, un flujo de N₂ (gas portador) de 30 mL min⁻¹ y un flujo de alimentación de 3.88 mL h⁻¹. La alimentación ha consistido en mezclas de acetofenona y metanol con una relación molar 1:5 (la más frecuente) y 1:1. En general, las reacciones se han llevado a cabo a 773 K. Todos los sólidos se han calcinado a 773 K.

V.4.3. RESULTADOS

En la figura V.4.1 se muestra un cromatograma típico del análisis de una de las muestras líquidas recogidas. El cromatograma tiene un gran número de picos, cada uno de los cuales ha sido analizado por Espectrometría de Masas, mostrándose algunos de los posibles compuestos obtenidos. El análisis es complejo puesto que, para algunos de los picos es posible la existencia de varias estructuras isómeras. Por esta razón, en la discusión de la actividad catalítica se han agrupado por compuestos análogos.

En las figuras V.4.2 y V.4.3 se dan los resultados de actividad y selectividad a productos para esta reacción, con el catalizador MgP_C (comercial), a dos temperaturas. Los resultados encontrados a ambas temperaturas son similares ya que, aunque la conversión inicial es mayor cuando aumenta la temperatura, se produce una mayor desactivación del catalizador, con lo que la conversión final es similar. También es análoga la distribución de productos. Si acaso, parece producirse menos estireno a mayor temperatura, compensándolo el leve aumento en la producción de alquenos homologados ($>\text{C}_8$) y de cetonas C_9 (fenilvinilcetona y propiofenona). En la tabla V.4.1 se comparan los resultados a 723 y 773 K.

Tabla V.4.1. Conversión total y selectividad a diferentes productos, en la reacción entre acetofenona y metanol, con el catalizador MgP_C a 723 y 773 K.

| T (K) | X_T | $S_\text{estir.}$ | $S_\text{alq.hom.}$ | $S_\text{f.v.cet.}$ | $S_\text{propiof.}$ | $S_\text{cet.C10}$ |
|-------|--------------|-------------------|---------------------|---------------------|---------------------|--------------------|
| 723 | 16.1 | 40.9 | 5.1 | 27.5 | 18.8 | 5.4 |
| 773 | 17.8 | 35.0 | 8.4 | 30.8 | 18.5 | 4.0 |

Condiciones de reacción: flujo N_2 , 30 mL min^{-1} ; peso de catalizador, 0.175 g; flujo alimentación, 3.88 mL h^{-1} ; proporción molar acetofenona:metanol 1:5. Datos referidos a $t_\text{reac}=120$ min.

El producto mayoritario que se obtiene es estireno. Sin embargo, se obtienen cantidades importantes de cetonas C_9 , principalmente fenilvinilcetona. La alta conversión a estireno está de acuerdo con la actividad manifestada por este sólido en la transferencia de hidrógeno y en la conversión de alcoholes, donde manifestaba actividad deshidratante.

En la figura V.4.4 se dan los resultados obtenidos con el sólido $\text{NaMgP}(\text{Cl}, \text{Na}, \Delta\text{C})$. Este sólido presentaba una extraordinaria selectividad en la deshidrogenación de alcoholes. En efecto, esta selectividad también se manifiesta en esta reacción, ya que no conduce a ningún producto de deshidratación. El producto mayoritario es el 1-feniletanol, resultado de la transferencia de hidrógeno entre acetofenona y metanol, el cual no se deshidrata a estireno sobre este sólido. También se obtienen cetonas C_9 y C_{10} .

El sólido MgPP_C se ha aplicado en esta reacción, habiéndose obtenido una conversión total menor del 2 %. La imposibilidad de este sólido para producir transferencia de hidrógeno (sección V.2.3) evita la formación de estireno, aún cuando presenta una alta actividad deshidratante. Por tanto, esto corrobora que para la producción de estireno se exige la presencia de 1-feniletanol, previamente formado.

En las figuras V.4.5 y V.4.6 se dan los resultados encontrados cuando se emplea el sólido $\text{MgP}(\text{Cl}, \text{Na}, \text{I})$. Este sólido presenta una conversión superior a los sólidos anteriores, en condiciones similares. Posee mayor superficie y número de centros superficiales que los anteriores, y manifestaba actividad tanto en la deshidratación como en la deshidrogenación de alcoholes, además de dar transferencia de hidrógeno.

Comparando ambas figuras y como cabía esperar, la conversión total (respecto a acetofenona) aumenta al disminuir la proporción de la misma en la alimentación. Sin embargo, la selectividad en ambos casos es parecida si se comparan los dos grandes grupos de productos obtenidos, cetonas y alquenos. No obstante, la distribución de productos dentro de cada uno de estos grupos cambia. Cuando la alimentación tiene una proporción 1:5 (acetofenona/metanol) la selectividad hacia las cetonas C_{10} aumenta, disminuyendo la selectividad a fenilvinilcetona y manteniéndose la de la propiofenona, respecto a la 1:1. Consecuentemente, disminuye la selectividad a estireno y aumenta a los alquenos homologados. En la tabla V.4.2 se comparan los datos obtenidos al cambiar la relación molar en la alimentación.

Tabla V.4.2. Conversión total y selectividad, a diferentes productos, en la reacción entre acetofenona y metanol con el catalizador $\text{MgP}(\text{Cl}, \text{H}, \text{I})$, empleando alimentaciones de diferente relación molar a 773 K.

| Rel.molar | X_T | $S_{\text{estir.}}$ | $S_{\text{alq.hom.}}$ | $S_{\text{f.v.cet.}}$ | $S_{\text{propiof.}}$ | $S_{\text{cet.C10}}$ |
|-----------|-------|---------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|
| 1:1 | 26.5 | 28.5 | 11.7 | 21.9 | 25.0 | 7.6 |
| 1:5 | 61.5 | 18.1 | 25.6 | 12.6 | 21.8 | 19.8 |

Condiciones de reacción: flujo N_2 , 30 mL min^{-1} ; peso de catalizador, 0.175 g; flujo alimentación, 3.88 mL h^{-1} ; $T_{\text{reac}}=773 \text{ K}$. Datos referidos a $t_{\text{reac}}=80 \text{ min}$.

Los resultados obtenidos con el sólido $\text{NaMgP}(\text{MgHP}, \text{Na})$ se dan en la figura V.4.7. Se obtiene una conversión total similar a la de los MgP_C y $\text{NaMgP}(\text{Cl}, \text{Na}, \Delta\text{C})$. Se llega a una elevada proporción de cetonas C_9 . La selectividad a alquenos es bastante inferior a la del sólido MgP_C . También se obtiene una pequeña cantidad de 1-feniletanol. La distribución de productos obtenida está en consonancia con la actividad manifestada por este sólido en la conversión de alcoholes, en la que presenta actividad deshidratante y deshidrogenante.

En la figura V.4.8 se han representado los resultados para un óxido de magnesio comercial, MgO_C . Se obtiene una elevada conversión y un gran número de compuestos. Los productos principales son propiofenona y cetonas C_{10} . Se producen, a la vez, numerosos compuestos, en pequeña proporción, que no han podido ser caracterizados y que disminuyen la selectividad al resto de los productos.

En la figura V.4.9 se dan los resultados obtenidos con el sistema $\text{MgOP}(\text{OH}, \text{Na}, \text{I})$ que, como se vio anteriormente, presenta gran actividad y selectividad en la deshidrogenación de alcoholes. En la reacción entre acetofenona y metanol, este sólido presenta gran actividad, parecida a la del óxido MgO_C y a la del ortofosfato $\text{MgP}(\text{Cl}, \text{H}, \text{I})$. Sin embargo, manifiesta una selectividad hacia cetonas mayor que esos dos sólidos, produciendo menor cantidad de compuestos desconocidos. Es el sólido que presenta menor producción de alquenos, como cabía esperar, de acuerdo con su baja capacidad deshidratante. La selectividad a cetonas supera el 80 %, lo cual es bastante interesante.

En la tabla V.4.3 se resumen los resultados obtenidos con los sólidos ensayados.

En la figura V.4.10 se muestra un esquema en el que se resumen las reacciones que pueden llevarse a cabo entre la acetofenona y metanol, al entrar en contacto con un catalizador, como los ensayados por nosotros.

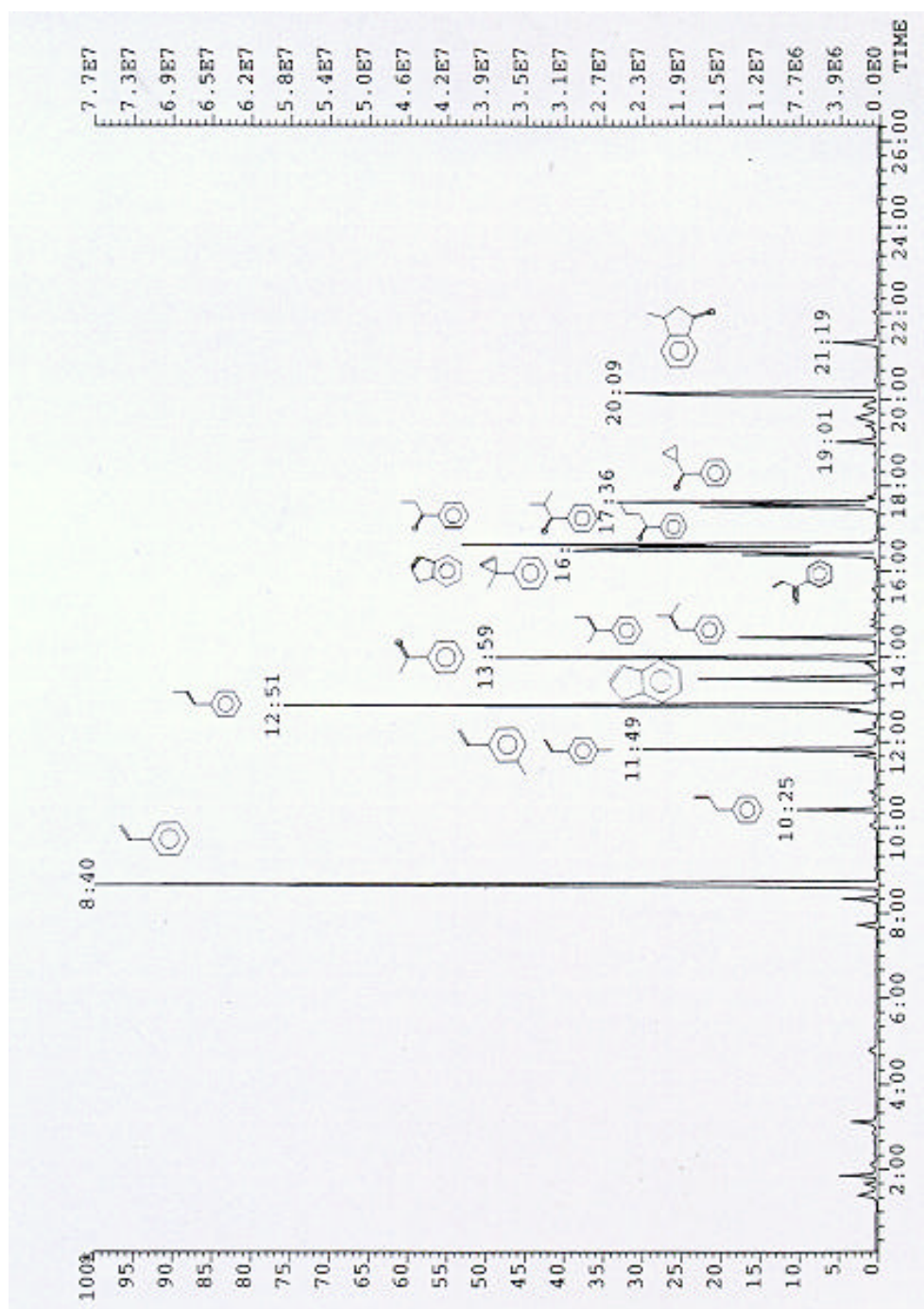


Figura V.4.1

Cromatograma típico de una de las muestras recogidas en la reacción entre acetofenona y metanol, en la que se muestra la complejidad del análisis y los posibles productos determinados para cada pico mediante Espectrometría de Masas. Las condiciones de la Cromatografía se dan en el texto.

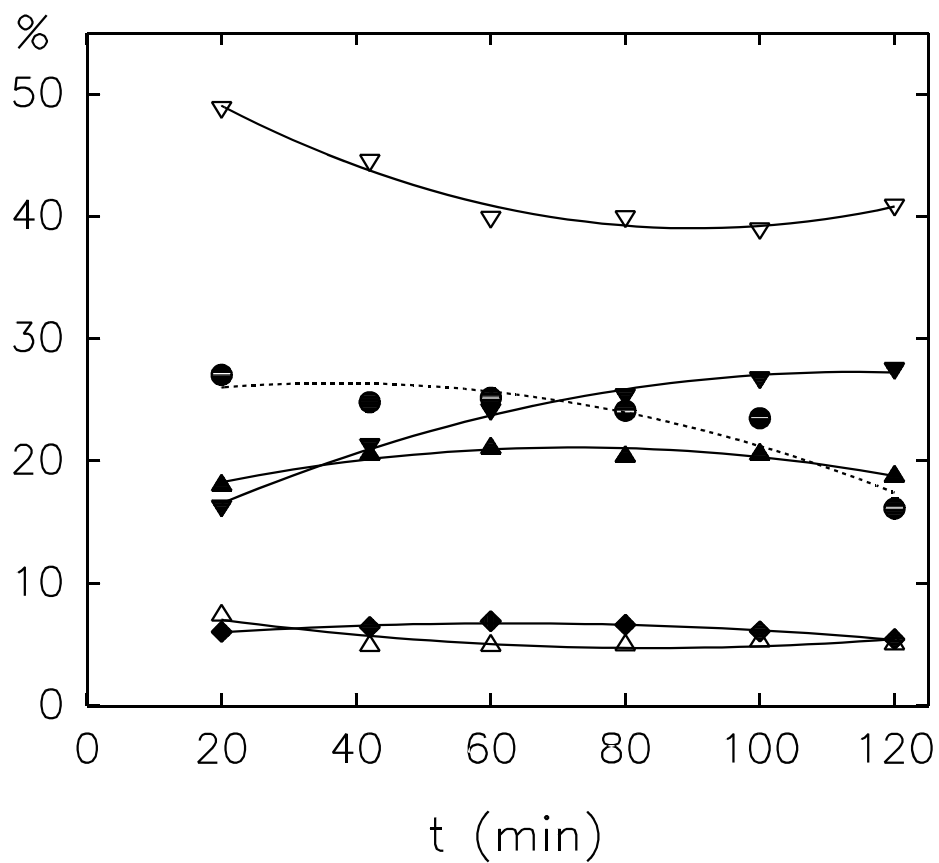


Figura V.4.2

Conversión total (**M**) y selectividades a estireno (▽), alquenos homologados (△), 1-feniletanol (□), fenilvinilcetona (▼), propiofenona (▲) y cetonas C₁₀ (◆) en la reacción entre acetofenona y metanol (1:5) con el catalizador MgP_C, a 723 K.

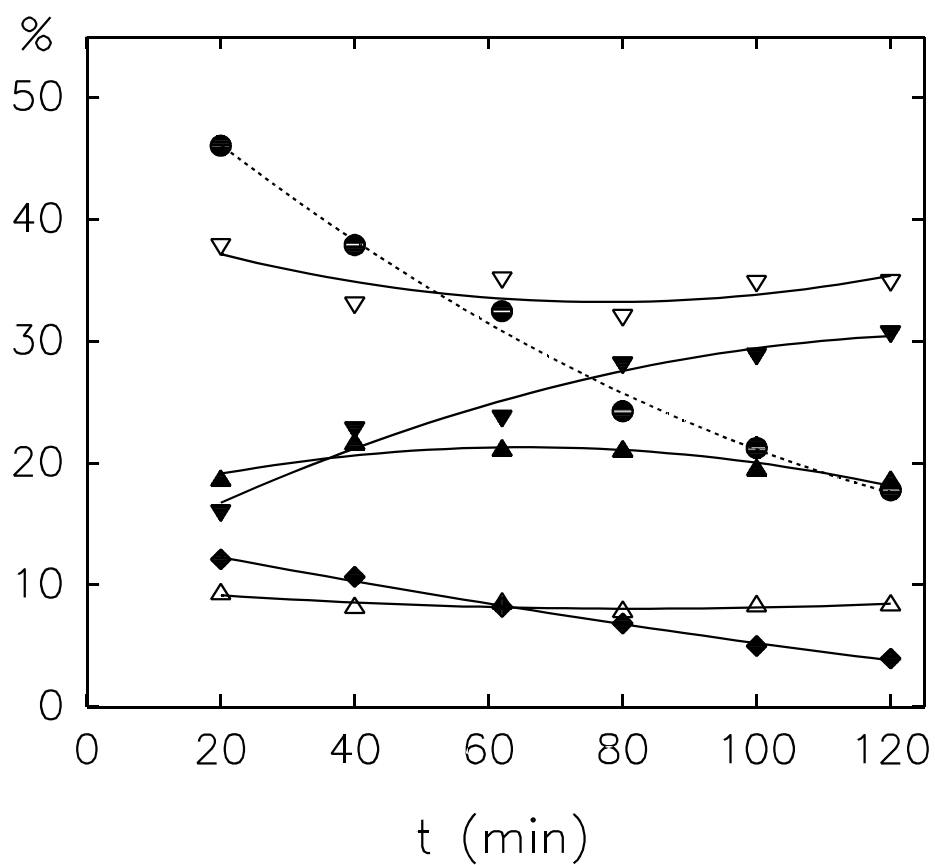


Figura V.4.3

Conversión total y selectividades a productos en la reacción entre acetofenona y metanol (1:5) con el catalizador MgP_C , a 773 K. Ver figura V.4.1 para símbolos.

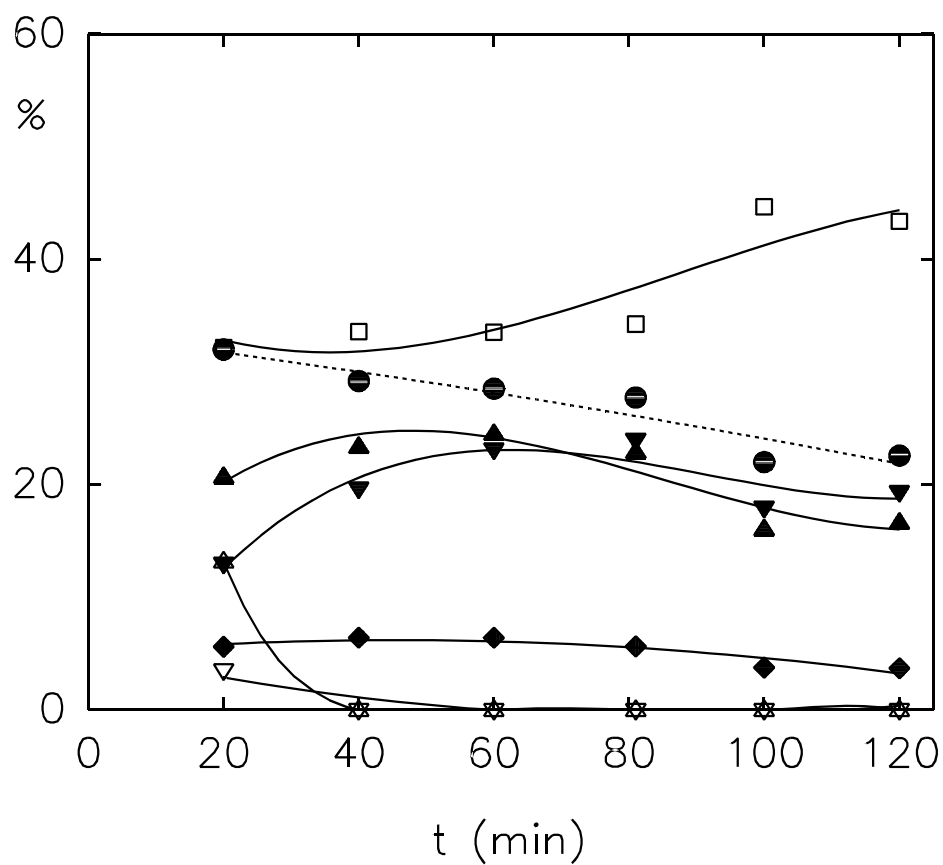


Figura V.4.4

Conversión total y selectividades a productos en la reacción entre acetofenona y metanol (1:5) con el catalizador $\text{NaMgP}(\text{Cl}, \text{Na}, \Delta\text{C})$, a 773 K. Ver figura V.4.2 para símbolos.

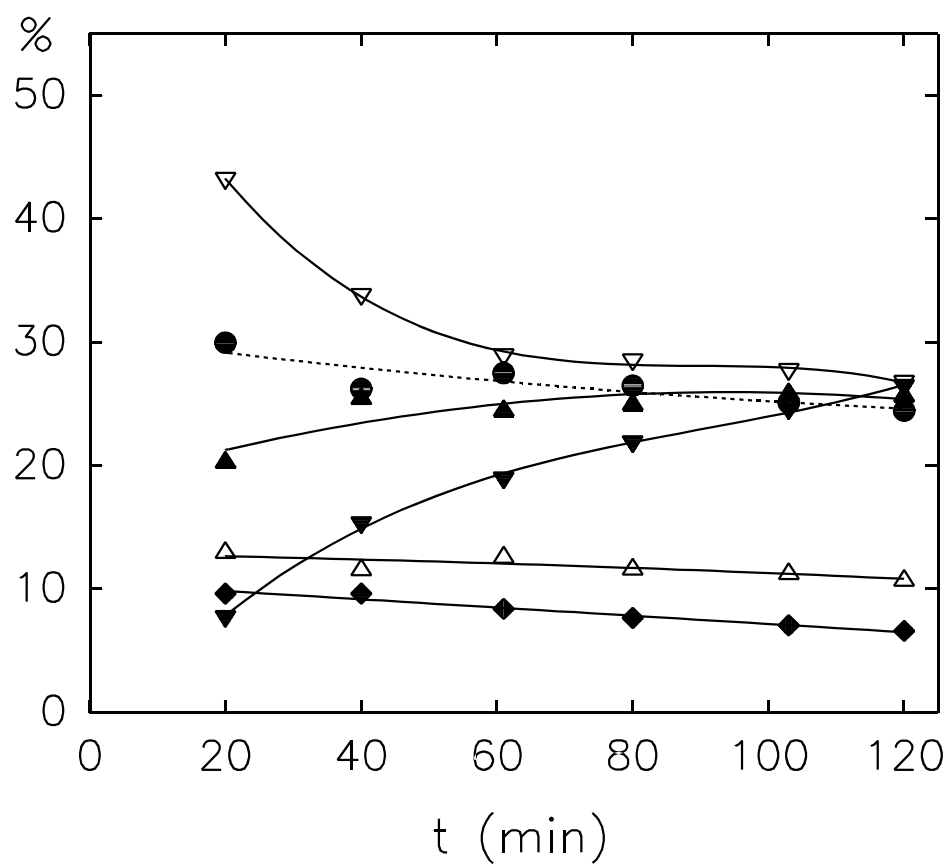


Figura V.4.5

Conversión total y selectividades a productos en la reacción entre acetofenona y metanol (1:1) con el catalizador $\text{MgP}(\text{Cl}, \text{H}, \text{I})$, a 773 K. Ver figura V.4.2 para símbolos.

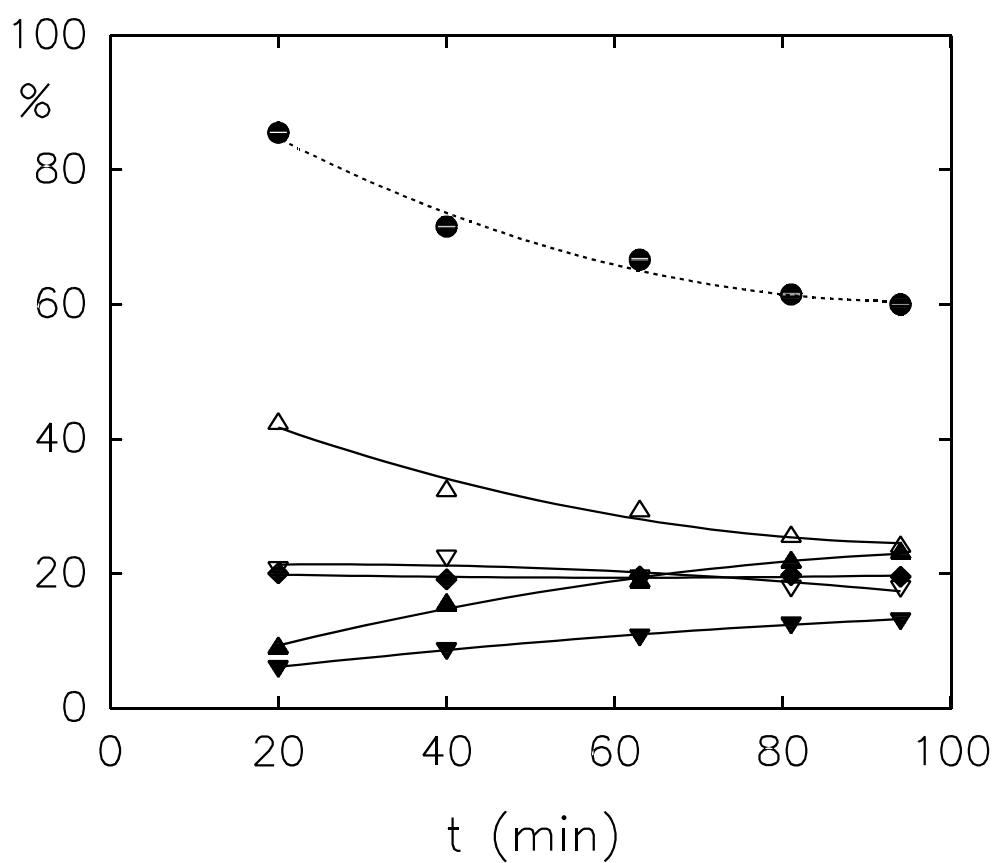


Figura V.4.6

Conversión total y selectividades a productos en la reacción entre acetofenona y metanol (1:5) con el catalizador $\text{MgP}(\text{Cl}, \text{H}, \text{I})$, a 773 K. Ver figura V.4.2 para símbolos.

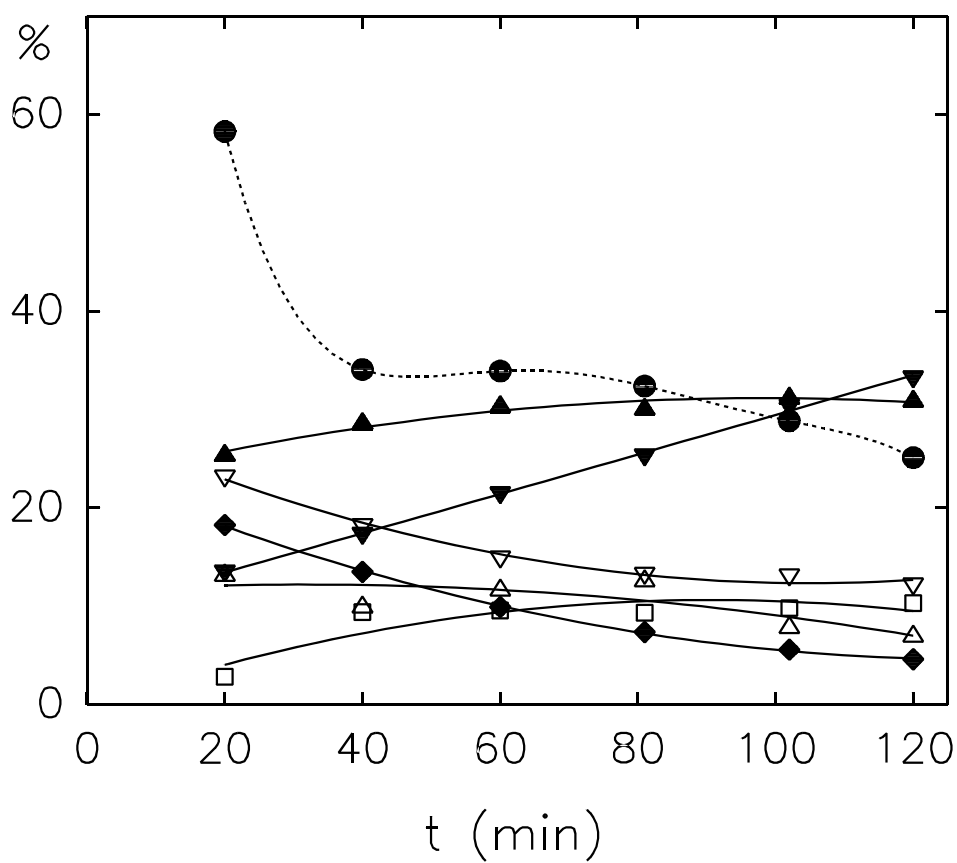


Figura V.4.7

Conversión total y selectividades a productos en la reacción entre acetofenona y metanol (1:5) con el catalizador NaMgP(MgHP,Na), a 773 K. Ver figura V.4.2 para símbolos.

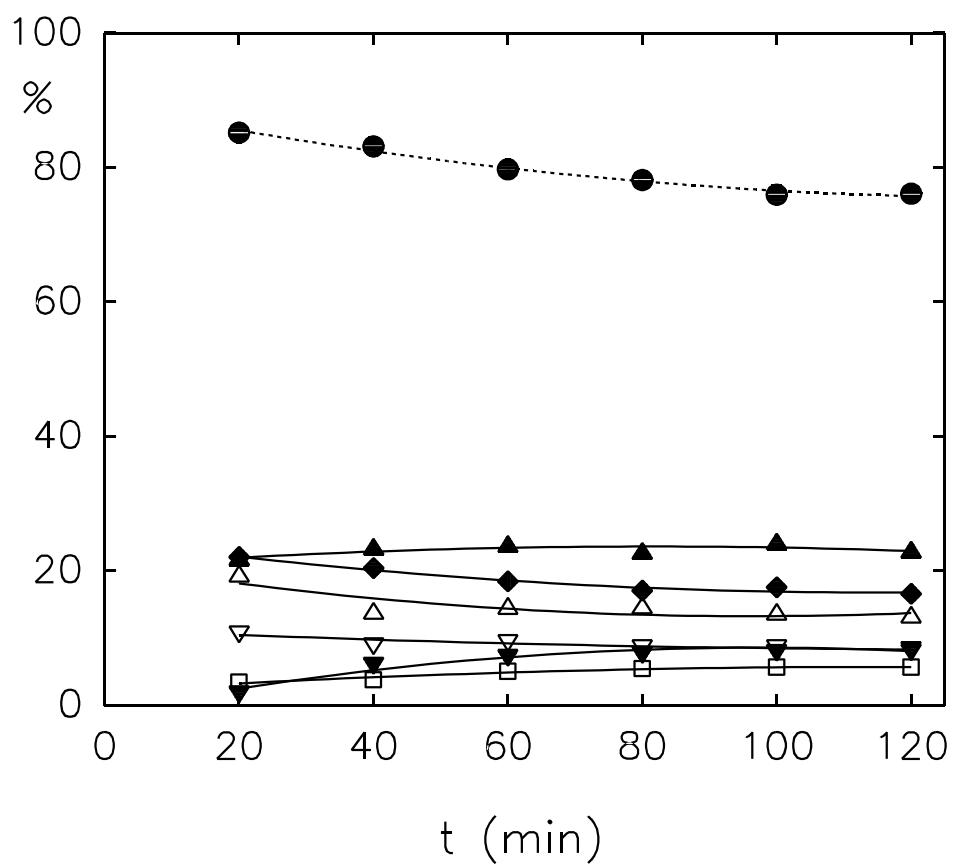


Figura V.4.8

Conversión total y selectividades a productos en la reacción entre acetofenona y metanol (1:5) con el catalizador MgO_c , a 773 K. Ver figura V.4.2 para símbolos.

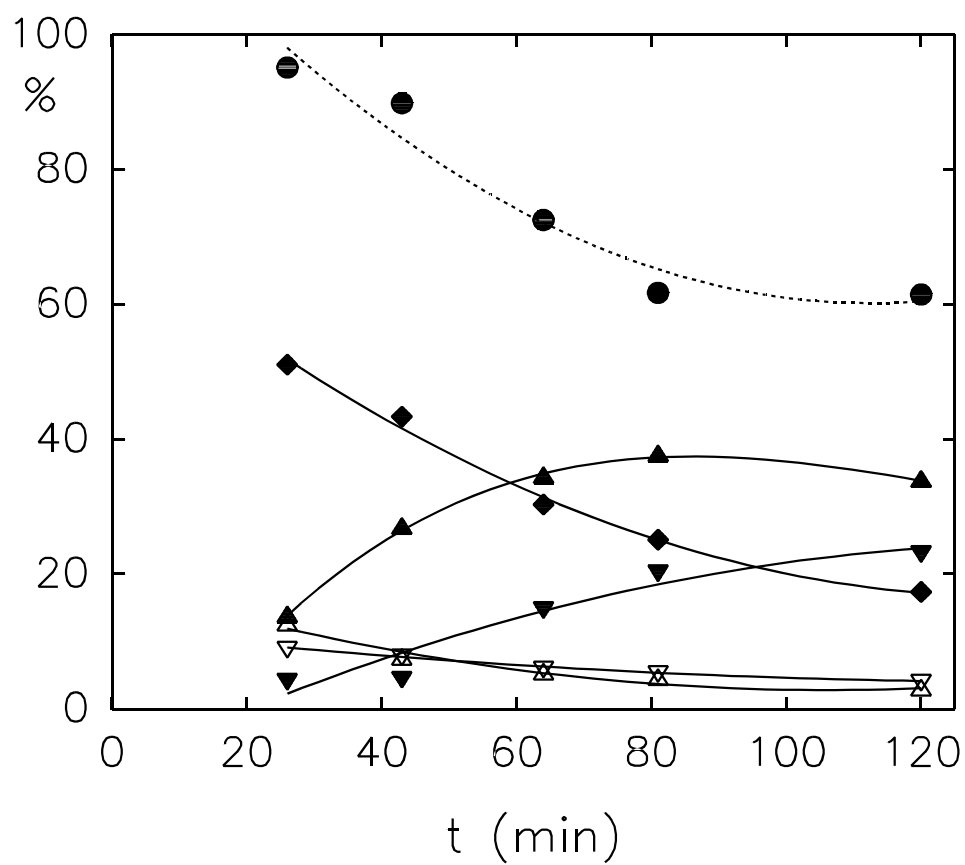


Figura V.4.9

Conversión total y selectividades a productos en la reacción entre acetofenona y metanol (1:5) con el catalizador MgOP1(OH,Na,l), a 773 K. Ver figura V.4.2 para símbolos.

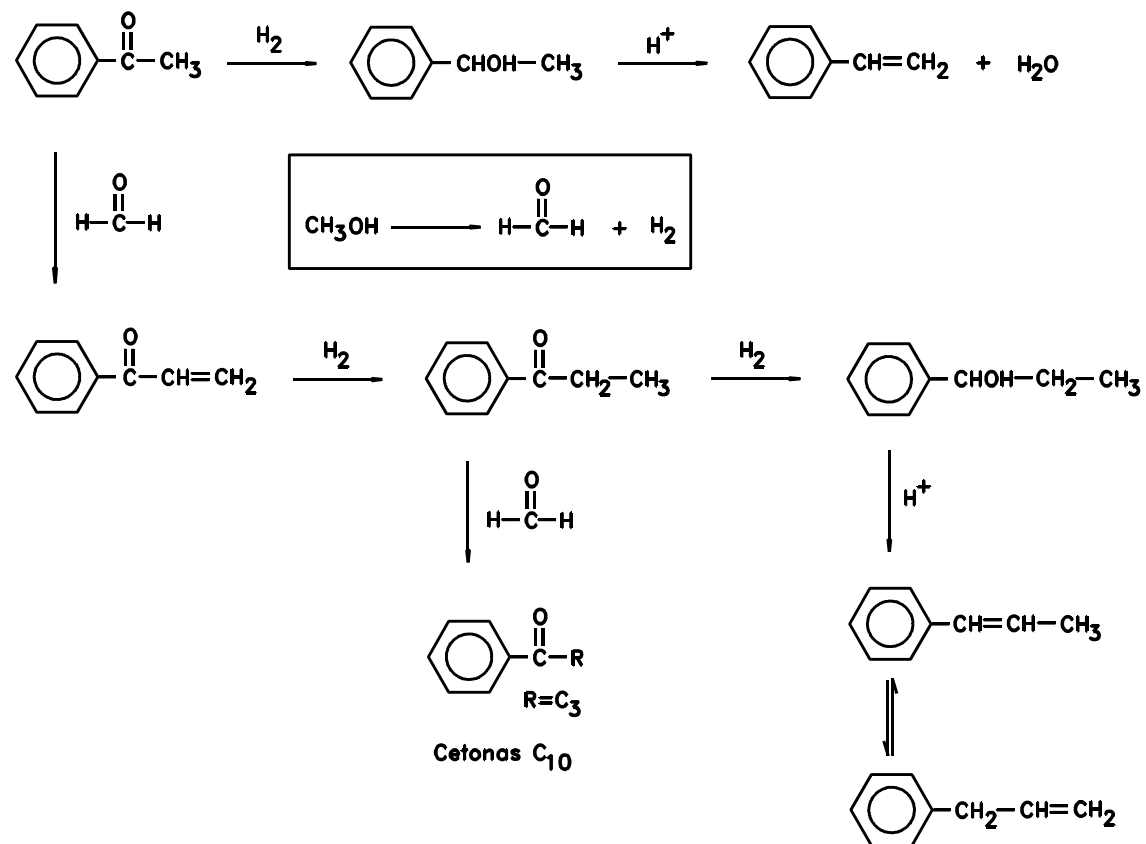


Figura V.4.10

Esquema de la reacción entre acetofenona y metanol, en el que se muestran diversos productos.

Tabla V.4.3. Conversión y selectividad a productos en la reacción entre acetofenona y metanol para los catalizadores ensayados.

| Catalizador | X_T | $S_{\text{estir.}}$ | $S_{\text{alq.hom.}}$ | $S_{\text{I-fe}}$ | $S_{\text{f.v.cet.}}$ | $S_{\text{propiof.}}$ | $S_{\text{cet.C10}}$ |
|------------------|-------|---------------------|-----------------------|-------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|
| MgP _C | 24.3 | 32.1 | 7.9 | - | 28.2 | 21.0 | 6.8 |
| NaMgP(Cl,Na,ΔC) | 27.7 | - | - | 34.3 | 24.0 | 22.9 | 5.6 |
| MgP(Cl,H,l) | 61.5 | 18.1 | 25.6 | - | 12.6 | 21.9 | 19.8 |
| NaMgP(MgHP,Na) | 32.4 | 13.3 | 12.6 | 9.3 | 25.3 | 30.1 | 7.4 |
| MgO _C | 78.2 | 8.8 | 14.6 | 5.5 | 7.8 | 22.7 | 17.1 |
| MgOP1(OH,Na,l) | 61.7 | 5.5 | 4.5 | - | 20.4 | 37.6 | 25.1 |

Condiciones de reacción: flujo N₂, 30 mL min⁻¹; peso de catalizador, 0.175 g; proporción molar acetofenona/metanol, 1:5; flujo de alimentación, 3.88 mL h⁻¹. T_{reac}=773 K. Datos tomados a t_{reac}=80 min.

V.4.4. BIBLIOGRAFIA

1. Ueda, W., Yokoyama, T., Moro-oka, Y. y Iwaka, T., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **24**, 340 (1985).
2. Ueda, W., Yokoyama, T., Moro-oka, Y. y Iwaka, T., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 39 (1984).
3. Ueda, W., Kurokawa, H., Moro-oka, Y. y Iwaka, T., *Chem. Lett.*, 819 (1985).
4. Ueda, W., Yokoyama, T., Kurokawa, H., Moro-oka, Y. y Iwaka, T., *J. Petrol. Inst.* **29**, 72 (1986).
5. Ueda, W., Kurokawa, H., Morikawa, Y., Moro-oka, Y. y Iwaka, T., Prep. 52nd Spring Meeting, Chem. Soc. Jpn., Tokyo, 1986, 2B46.
6. Kurokawa, H., Ueda, W., Morikawa, Y. y Moro-oka, Y., en "Acid-Base Catalysis" (K. Tanabe, H. Hattori, T. Yamaguchi, T. Tanaka, Eds.), p.93, Kodansha-VCH, 1989.
7. Kurokawa, H., Kato, T., Ueda, W., Morikawa, Y., Moro-Oka, Y. y Ikawa, T., *J. Catal.* **126**, 199 (1990).
8. Kurokawa, H., Kato, T., Kuwabara, T., Ueda, W., Morikawa, Y., Moro-Oka, Y. y Ikawa, T., *J. Catal.* **126**, 208 (1990).
9. Itoh, H., Miyamoto, A. y Murakami, Y., *J. Catal.* **64**, 284 (1980).
10. Itoh, H., Hattori, T., Suzuki, K., Miyamoto, A. y Murakami, Y., *J. Catal.* **72**, 170 (1981).
11. Itoh, H., Hattori, T., Suzuki, K. y Murakami, Y., *J. Catal.* **79**, 21 (1983).
12. Huang, M., Zielinski, P. A., Moulod, J., y Kaliaguine, S., *Appl. Catal.* **118**, 33 (1994).
13. Huang, M., y Kaliaguine, S., *Catal. Lett.* **18**, 373 (1993).
14. Huang, M., y Kaliaguine, S., en "Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals" (M. Guisnet, J. Barrault, C. Bouchoule, D. Duprez, G. Perot y C. Montassier, Eds.), *Stud. Surf. Sci. Catal.* **78**, 559, Elsevier, Amsterdam, 1993.

VI. CONCLUSIONES

VI. CONCLUSIONES

A continuación, exponemos las conclusiones más interesantes, de carácter general, que se desprenden de los resultados obtenidos en esta Memoria.

A) Sobre la síntesis y caracterización estructural.

El método aplicado en la síntesis de los ortofosfatos de magnesio es factor clave para determinar sus características estructurales y superficiales.

Así, partiendo de H_3PO_4 o Na_2HPO_4 , como fuentes de fosfatos, y MgCl_2 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ o $\text{Mg}(\text{OH})_2$, como fuentes de magnesio, y utilizando disoluciones de NaOH , amoníaco, Na_2CO_3 u óxido de propileno, como agentes precipitantes, es posible obtener ortofosfatos de magnesio $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ y $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, cristalinos. Cuando el agente precipitante es NaOH el sólido obtenido es menos cristalino y de estructura peor definida; sin embargo, mediante lavado posterior con agua se obtiene $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$, de elevada cristalinidad y pureza. Este sólido es inestable durante el almacenamiento, y al cabo de un tiempo suficientemente largo pierde agua de cristalización transformándose en $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Este fosfato pierde totalmente su agua de cristalización por calentamiento a 440 K, transformándose en $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ amorfo y, posteriormente, en $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ cristalino, a 900 K.

El sólido $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y el obtenido por precipitación con NH_4OH conducen, tras la calcinación, al $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Cuando la sal de partida es $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ y el agente precipitante es NaOH se han obtenido fosfatos mixtos de sodio y magnesio del tipo NaMgPO_4 , $\text{NaMg}_4(\text{PO}_4)_3$ y $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_3$. El sólido NaMgPO_4 también puede obtenerse por digestión de un ortofosfato de magnesio con Na_2CO_3 o en fase sólida. Mediante digestión con Na_2CO_3 , de manera similar, se ha obtenido también NaZnPO_4 .

B) Sobre la caracterización superficial.

Los espectros DRIFT de los sólidos obtenidos muestran las absorciones debidas a aniones fosfato o pirofosfato, según corresponda. La existencia de ciertas bandas en los espectros permite confirmar la existencia de impurezas coprecipitadas en algunos sólidos. La mayoría de los sólidos presentan absorción entre $3000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, correspondiente a vibraciones de grupos OH. En algunos casos, es posible distinguir una banda a 3670 cm^{-1} , que se ha asignado a vibraciones de los hidroxilos de los grupos P-OH libres. En los óxidos de magnesio se muestra una banda a 3739 cm^{-1} , que corresponde a Mg-OH libres, que no se encuentra en los fosfatos.

Los sólidos obtenidos son, en general, de baja superficie específica, no superando los $40\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. Poseen isotermas del tipo IV de la clasificación BDDT y ciclos de histéresis de tipo A

de la clasificación de De Boer. El ortofosfato precipitado con Na_2CO_3 y los que han sido lavados con agua son los que presentan mayores superficies.

El $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ procedente de la calcinación de $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ posee el triple de superficie que el obtenido por calcinación de $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

La acidez (determinada por valoración con ciclohexilamina) y la basicidad (determinada por valoración con fenol) de estos sólidos son relativamente bajas, si se comparan con las que presentan otros sólidos convencionales como SiO_2 , Al_2O_3 o AlPO_4 . El tratamiento de lavado incrementa ambas propiedades al aumentar el número de grupos hidroxilo superficiales. Entre los fosfatos sintetizados, los precipitados con Na_2CO_3 son los que muestran el mayor número de centros, principalmente ácidos.

Para mejorar las propiedades químico-superficiales de los fosfatos de magnesio se han sintetizado varios sistemas $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2/\text{MgO}$, cuyas propiedades se asemejan más a uno u otro sólido, en función de la proporción relativa de los mismos.

C) Sobre la actividad catalítica.

Los ortofosfatos de magnesio presentan actividad deshidratante y deshidrogenante para los alcoholes primarios y secundarios, transformándolos en olefinas y compuestos carbonílicos, de acuerdo con las respectivas actividades. A igualdad de otras variables de operación, la selectividad obtenida está relacionada con el procedimiento de síntesis del ortofosfato. En general, la reacción de deshidratación ocurre a más baja temperatura que la de deshidrogenación. Para ciertos catalizadores existe un intervalo de temperaturas en el que ambos procesos pueden ser competitivos. Otros catalizadores, en cambio, muestran una excelente selectividad para un determinado proceso en todo el intervalo de temperaturas estudiado (623-773 K). Empleando el catalizador adecuado pueden conseguirse excelentes selectividades en uno u otro proceso. Así,

- Los pirofosfatos de magnesio sintetizados sólo producen deshidratación.
- Los óxidos de magnesio manifiestan, principalmente, actividad deshidrogenante.
- Los ortofosfatos de magnesio poseen, principalmente, actividad deshidratante, aunque, en función del método de síntesis seguido, es posible obtener ortofosfatos que presenten actividad deshidrogenante.
- Los sólidos $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2/\text{MgO}$ manifiestan mayor actividad en uno u otro proceso según su composición. Cuando aumenta el contenido en P en el sólido, aumenta la selectividad para la deshidratación frente a la deshidrogenación.
- El sólido $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ muestra actividad en ambos procesos. Por el contrario, el ZnO es muy selectivo para la deshidrogenación.
- Los sólidos NaMgPO_4 y NaZnPO_4 presentan una excelente selectividad en la deshidrogenación de alcoholes primarios y secundarios a los compuestos carbonílicos correspondientes. El segundo posee mayor actividad, lo que permite trabajar con él a

menores temperaturas para conseguir análogos resultados. Esto también ocurre al comparar MgO y ZnO.

Los sólidos que poseen actividad deshidrogenante tienen capacidad para llevar a cabo reacciones de transferencia de hidrógeno en fase gaseosa (reacción de Meerwein-Ponndorf-Verley). La reacción entre 2-hexanol y ciclohexanona parece transcurrir a través de un proceso concertado, donde el hidrógeno se transfiere del dador al aceptor, activados ambos sobre la superficie del catalizador.

En cambio, los ortofosfatos de magnesio que poseen buena actividad deshidratante de alcoholes, son capaces de catalizar la reacción de alquilación de anilina con metanol. El pirofosfato de magnesio y los ortofosfatos de magnesio más activos dan buenas conversiones, y originan sólo productos de N-alquilación (N-metilanilina y N,N-dimetilanilina).

También se produce la reacción de transferencia de hidrógeno entre metanol y acetofenona, produciendo 1-feniletanol. Además, la reacción entre estos compuestos da lugar a estireno, alquenos $>C_8$, y cetonas $>C_8$.

VII. PERSPECTIVAS

VII. PERSPECTIVAS

Esta Memoria constituye el primer estudio sistemático sobre la síntesis y aplicación catalítica de los ortofosfatos de magnesio en procesos orgánicos. A la vista de los resultados encontrados conviene preguntarse por los aspectos que puedan tener un mayor interés práctico para su aplicación y por las posibles líneas de investigación que sobre estos sólidos podrían llevarse a cabo en un futuro.

Así, por ejemplo, la síntesis de los ortofosfatos de magnesio se ha realizado por procedimientos clásicos de gelificación a partir de disoluciones de los reactivos. Puesto que este procedimiento conduce, en todos los casos, a sólidos de escasa superficie específica, sería interesante llevar a cabo la síntesis de los mismos a través de tratamientos hidrotermales, en los que podrían introducirse agentes de moldeo que permitirían obtener tamaños de poro controlados.

Por otro lado, la acidez relativamente débil que presentan los ortofosfatos de magnesio hace que sean potencialmente útiles en procesos que necesiten escasa acidez y en los que se busque una alta selectividad. Por ejemplo, los ortofosfatos de magnesio (en especial, los pirofosfatos) podrían ser aplicados en la N-alquilación de anilina, ya que son incapaces de producir C-alquilación del anillo. Para ello es preciso llevar a cabo estudios catalíticos más profundos, analizando variables como la temperatura de reacción, velocidad espacial, flujo y composición de la alimentación, y realizando experimentos de envenenamiento y desactivación de los catalizadores. Además, podrían ser de utilidad en otros procesos.

Presenta también gran interés el efecto que ciertas sustancias, bien impurezas procedentes de la síntesis o bien modificadores añadidos, tienen en las características y actividad catalítica de los sólidos. Además del carbonato sódico, podría investigarse el efecto de otros aditivos, e intentar extrapolar los resultados obtenidos a otros sólidos.

Probablemente, la mayor aplicación de los ortofosfatos de magnesio pueda desarrollarse a través de sólidos mixtos de los que ellos formen parte. Así, en esta Memoria se han estudiado los sistemas constituidos por MgO y $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$. Como se ha comprobado, estos sólidos presentan unas características estructurales y químico-texturales que pueden modificarse en función de la composición de los mismos, proporcionando sólidos cuya selectividad en determinados procesos puede ser modificada fácilmente. Teniendo en cuenta las amplias aplicaciones que los óxidos de magnesio poseen (debido al gran desarrollo en nuestros días de la catálisis básica), en particular, en procesos de "Química Fina", sería posible la incorporación de ortofosfato de magnesio, constituyendo sistemas mixtos, en los que puedan modificarse sus propiedades ácido-básicas. Por último, un amplio campo de investigación está abierto para el estudio de los ortofosfatos de magnesio formando parte de sistemas junto con otros sólidos clásicos, como Al_2O_3 , SiO_2 , AlPO_4 , etc.